



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS BASEADOS EM  
RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO DE  
PAREDES MÚLTIPLAS**

**Juliana Cardoso Neves**

**Belo Horizonte - MG  
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE  
MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E  
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS BASEADOS EM  
RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO DE  
PAREDES MÚLTIPLAS**

**Juliana Cardoso Neves**

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Glaura Goulart Silva

**Banca Examinadora:**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício  
(orientadora)**

**Prof<sup>a</sup> Dra. Glaura Goulart Silva (co-orientadora)**

**Prof. Dr. Alexandre Rangel de Sousa**

**Msc. Hélio Ribeiro**

**Monografia aprovada em 19 de fevereiro de 2014**

**Belo Horizonte - MG  
2014**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, eu não seria nada sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais, Kleber e Jussara, que sempre me incentivaram com amor incondicional e não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

Ao meu irmão e a todos os meus familiares, por me ajudarem e apoiarem.

Aos colegas de graduação, às minhas “amadinhas” e todos os meus amigos, que compartilharam experiências, alegrias, lamentações, noites mal dormidas, e que, acima de tudo, me apoiaram.

Ao Lucas pelo envolvimento, carinho e paciência que tem me dedicado, sempre acalentando as angústias e comemorando os êxitos.

Ao Hélio, ao Wellington, à Prof<sup>a</sup>. Hállen e a todos do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes, pelo convívio, apoio, compreensão e amizade.

Às professoras Patrícia Santiago de Oliveira Patrício e Glaura Goulart Silva pela orientação, apoio e aprendizado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e para a execução desse trabalho.

## LISTA DE ABREVIATURAS

- CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- DGEBA – Diglicidil éter bisfenol A
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- DTG – Derivada primeira da curva TG
- EEW – Equivalente peso epóxi
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Microscopia Óptica
- MWNT – Nanotubos de carbono de parede múltipla, do inglês *multi walled carbon nanotubes*
- MWNT-COOH - Nanotubos de carbono de parede múltipla oxidados
- NTC – Nanotubos de carbono
- Phr – Partes, em massa, de endurecedor, para 100 partes de resina.
- SWNT – Nanotubos de carbono de parede simples, do inglês *single walled carbon nanotubes*
- TETA - Trietilenotetramina
- T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea
- TG – Termogravimetria
- UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

## LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 – Representação dos tipos de estruturas poliméricas: a) linear; b) ramificada; c) com ligações cruzadas. Adaptado de AKCELRUD, 2007.....	3
Figura 2 – Gráfico do volume específico em função da temperatura para um sólido amorfo (a), semicristalino (b) e cristalino (c). Adaptado de CALLISTER JR., 2008.....	5
Figura 3 – Representação esquemática da síntese do diglicidil éter bisfenol A (DGEBA).....	6
Figura 4 – Representação da reação de aminas com um anel epoxídico. Adaptado de PETRIE, 2006.....	7
Figura 5 – Representação dos tipos de solicitações mecânicas: (a) tração; (b) compressão; (c) flexão e (d) cisalhamento. Adaptado de ASKELAND <i>et al</i> , 2011.....	8
Figura 6 – Comportamento tensão-deformação para materiais poliméricos. Adaptado de CALLISTER JR., 2008.....	10
Figura 7 – Diagrama ilustrando a formação conceitual de um nanotubo de carbono. Adaptado de SOUZA FILHO <i>et al</i> , 2007.....	12
Figura 8 – Simetrias dos nanotubos de carbono de camada simples: (a) armchair; (b) zig-zag; (c) quiral. Adaptado de HERBST <i>et al</i> , 2004.....	12
Figura 9 – Montagem utilizada para a oxidação dos nanotubos de carbono.....	17
Figura 10 – Esquema de preparação do nanocompósito.....	19
Figura 11 – Espectro FTIR para a resina epóxi DER 331.....	22
Figura 12 – Espectro FTIR para o agente de cura DEH 24.....	24
Figura 13 – Espectros ATR-IR para as amostras de epóxi puro e compósito.....	25
Figura 14 – Representação da reação de ácidos carboxílicos de nanotubos de carbono oxidados e anéis epoxídicos. Adaptado de MONIRUZZAMAN <i>et al</i> , 2002.....	26

Figura 15 – Micrografias de MEV para as amostras de MWNT (a) e MWNT-COOH (c); Imagens de MET para as amostras de MWNT (b) e MWNT-COOH (d).....	27
Figura 16 – Imagens de (a) MO e (b) MET para o nanocompósito.....	28
Figura 17 – Curvas TG (a) e DTG (b) para MWNT e MWNT-COOH.....	29
Figura 18 – Curvas DSC representativas para as amostras de epóxi puro e compósito.....	30
Figura 19 – Curvas tensão-deformação representativas para as amostras de epóxi puro e compósito.....	31

## **LISTA DE TABELAS E QUADROS**

Tabela 1 - Propriedades mecânicas obtidas para o epóxi puro e compósito.....	32
--	----

## RESUMO

### **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS BASEADOS EM RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS NEVES, J. C.; PATRICIO, P. S. O; SILVA, G. G.**

Os materiais epoxídicos representam uma das mais versáteis famílias dos polímeros termorrígidos, apresentando uma combinação única de propriedades que os tornam atrativos na produção de materiais de engenharia para utilização em diversos setores da indústria moderna (PIRES *et al*, 2012).

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas unidimensionais e possuem propriedades inusitadas, no que diz respeito à sua condutividade térmica e elétrica, e resistência mecânica, por exemplo (BERBER *et al*, 2000; TERRONES, 2004; YU *et al*, 2000). Porém, essas nanoestruturas tendem a se agregar devido às fortes interações de van der Waals entre elas. Dessa maneira, a funcionalização química dos NTC é realizada para conferir a essas nanoestruturas a especificidade e a compatibilidade químicas desejadas (SILVA *et al*, 2012).

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) oxidados por meio de uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico (3:1), formando MWNT-COOH. Foi produzido um compósito baseado em diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com MWNT-COOH numa concentração de 0,5% m/m, utilizando trietilenotetramina (TETA) como agente de cura.

Os MWNT foram caracterizados por termogravimetria (TG/DTG), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV). Os compósitos foram investigados quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados mostraram que a oxidação ácida foi realizada de forma satisfatória, e que a adição de MWNT-COOH à matriz epoxídica levou a um aumento de  $\sim 13^{\circ}\text{C}$  na transição vítrea em comparação com a resina pura. Além disso, observou-se um ganho nas propriedades mecânicas do

compósito: houve um aumento de 7% no módulo de elasticidade e 21% no limite de resistência à tração, em comparação com a resina pura.

**Palavras-chave:** resina epóxi, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, propriedades mecânicas, propriedades térmicas.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Polímeros.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Sistemas epoxídicos.....	6
<b>2.2 Comportamento mecânico de Polímeros .....</b>	<b>8</b>
2.2.1 Ensaio de tração.....	11
<b>2.3 Nanotubos de carbono .....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Compósitos .....</b>	<b>15</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Materiais de partida.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Oxidação dos Nanotubos de Carbono.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Elaboração do nanocompósito .....</b>	<b>18</b>
<b>3.4 Caracterização .....</b>	<b>19</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Análise estrutural .....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 Análise morfológica .....</b>	<b>26</b>
<b>4.3 Análise térmica .....</b>	<b>27</b>
<b>4.4 Análise mecânica .....</b>	<b>31</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>33</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>34</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Pode-se afirmar que a evolução da humanidade se dá com o aumento da capacidade do homem em criar alternativas para sua sobrevivência e para se chegar ao máximo de conforto e segurança. Muitas das mudanças referentes a esses aspectos estão intimamente ligadas à disponibilidade de materiais adequados para se colocar em prática aquelas alternativas que antes só se faziam presentes na imaginação. Passou-se pela Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, e, alguns consideram que estamos vivendo a Idade dos Polímeros (HAGE JR., 1998), embora seja mais apropriado considerar que estamos na era dos Materiais Múltiplos (CGEE, 2010), onde cada material ou combinação de materiais encontra seu espaço nas necessidades tecnológicas atuais. De todo modo, é certo que os materiais poliméricos revolucionaram o desenvolvimento científico deste último século, permitindo que grandes mudanças tecnológicas pudessem ser realizadas. Desde então, esses materiais vêm se fazendo cada vez mais presentes em nosso cotidiano, em diversas aplicações.

A infinidade de aplicações pode ser explicada pelas diversas propriedades interessantes, e por vezes até inusitadas, apresentadas pelos vários tipos de polímeros. Dentre essas propriedades, podem-se destacar as mecânicas, fundamentais em muitas tecnologias emergentes e tradicionais.

Na fabricação de pás eólicas, por exemplo, polímeros, reforçados geralmente com fibras de vidro, devem ser leves, resistentes e capazes de suportar cargas mecânicas por longo período de tempo (BARROS, 2009). Já os polímeros utilizados para revestimento em gasodutos e oleodutos na indústria petroquímica devem apresentar resistência mecânica adequada, além de minimizar problemas de corrosão e erosão dos tubos (FERREIRA *et al*, 2002). Essa classe de materiais está também presente na indústria da construção civil, onde são utilizados em caixas d'água, telhas e no reparo e adequação de pontes e edificações danificadas (REZENDE *et al*, 2011).

Ora, a necessidade de reforço e reparo de estruturas vem crescendo cada vez mais nas últimas décadas, e há indícios que ao longo dos anos continuará aumentando. Um material que vem sendo largamente empregado nesses setores da indústria é a resina epóxi.

A resina epóxi representa uma das mais versáteis famílias dos polímeros termofixos, uma vez que apresenta uma combinação única de propriedades, que geralmente não são encontradas em outros materiais poliméricos. Essas singulares características como boa resistência à tração e tenacidade, além de significativas propriedades adesivas, térmicas e elétricas faz com que as resinas epoxídicas sejam materiais de aplicação atrativa na produção de materiais de engenharia para utilização nos mais diversos setores da indústria moderna (PIRES *et al*, 2012).

A incorporação de aditivos em matrizes poliméricas, gerando os chamados compósitos poliméricos, vem se tornando uma prática frequente na tentativa de melhorar ainda mais algumas propriedades dos materiais. O fato de dois ou mais componentes serem combinados permite a produção de materiais com propriedades únicas, as quais não podem ser obtidas quando esses componentes atuam separadamente.

Como exemplo desses aditivos tem-se os nanotubos de carbono (NTC), estruturas de propriedades impressionantes, como altíssima resistência à tração, baixa densidade em relação aos metais em geral, excelente condutividade térmica e elétrica, entre outras. Dessa forma, o desenvolvimento de materiais mais leves, relativamente baratos e de alto desempenho se faz possível para aplicações de engenharia (MA *et al*, 2010).

Nesse contexto, tentar entender de forma aprofundada as propriedades mecânicas de polímeros aditivados se faz muito necessário atualmente. Essas devem ser bem compreendidas para que seja possível produzir materiais úteis para aplicações diversas, empregando técnicas adequadas de processamento mecânico (ASKELAND *et al*, 2011).

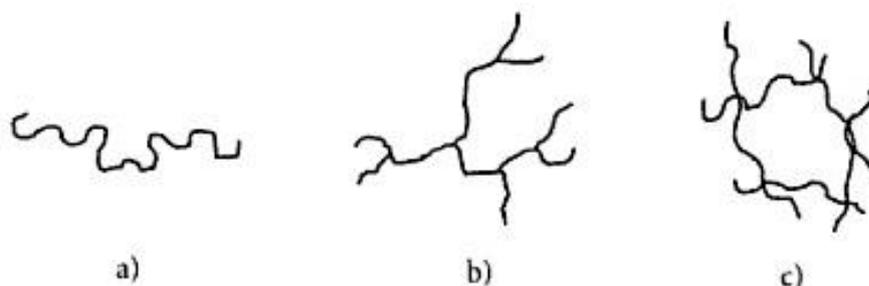
Esse trabalho tem como objetivo avaliar a influência da adição de nanotubos de paredes múltiplas oxidados nas propriedades térmicas e mecânicas de resinas epoxídicas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Polímeros

Polímeros, do grego *poli meres* ("muitas partes"), são moléculas de origem orgânica, constituídas por entidades estruturais que se repetem sucessivamente ao longo da cadeia. Essas unidades repetidas ligam-se covalentemente, formando macromoléculas. A pequena molécula a partir do qual um polímero é sintetizado é chamada de monômero (CALLISTER JR., 2008).

A estrutura do monômero é de extrema importância nas propriedades do polímero formado, uma vez que, dependendo da forma com que as unidades repetitivas são dispostas ao longo da cadeia, tem-se um tipo diferente de polímero (AKCELRUD, 2007). Os polímeros podem apresentar uma estrutura linear (Figura 1a) quando as entidades repetidas estão ligadas entre si como um fio contínuo. Cadeias desse tipo são flexíveis e nelas há a ocorrência de grandes quantidades de ligações intermoleculares do tipo van der Waals e ligações de Hidrogênio. Quando uma cadeia possui ramificações laterais (Figura 1b), o polímero é chamado de ramificado. Essas ramificações são geralmente resultado de reações paralelas que ocorrem durante a síntese do polímero. Já quando essas entidades são ligadas tridimensionalmente, de modo a formar uma rede, tem-se uma estrutura com ligações cruzadas (Figura 1c), o que faz com que o material tenha propriedades mecânicas e térmicas distintas (CALLISTER JR., 2008).



**Figura 1 – Representação dos tipos de estruturas poliméricas: a) linear; b) ramificada; c) com ligações cruzadas. Adaptado de AKCELRUD, 2007.**

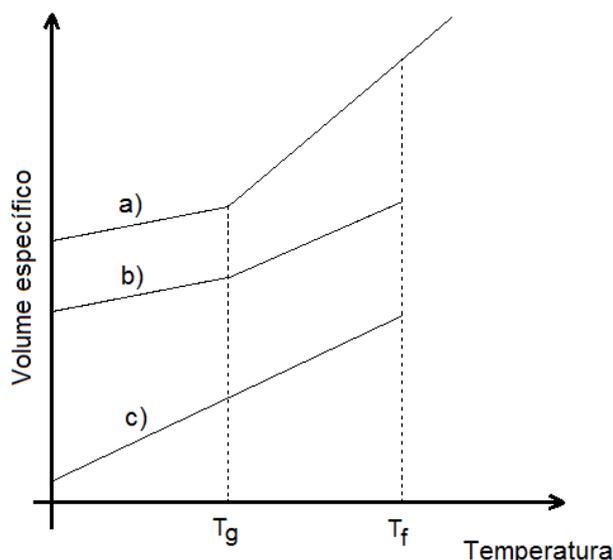
A resposta de um polímero à aplicação de forças mecânicas em temperaturas elevadas está relacionada à sua estrutura molecular dominante. Assim, considerando a maneira como se comportam frente a elevações de temperatura, os polímeros podem ser divididos em dois grupos: termoplásticos e termorrígidos ou termofixos (CALLISTER JR., 2008). Os polímeros termoplásticos são aqueles facilmente deformados com o aquecimento. Esses polímeros geralmente possuem estruturas do tipo linear ou ramificada, permitindo que as cadeias poliméricas interajam entre si por meio de interações intermoleculares. A medida em que a temperatura é aumentada, o movimento relativo das cadeias poliméricas é facilitado quando se aplica uma tensão, uma vez que as ligações secundárias presentes podem ser facilmente rompidas. Isso faz com que polímeros desse tipo possam ser remoldados. Os polímeros termoplásticos são largamente utilizados na fabricação de embalagens, paredes plásticas e pisos, entre outros (CALLISTER JR., 2008; SANTOS *et al*, 2006).

Já os polímeros termofixos só podem ser moldados uma única vez, durante o processo de sua fabricação. Isso porque como possuem estruturas tridimensionais com ligações cruzadas, as cadeias poliméricas ficam presas umas às outras. Isso também faz com que os movimentos de vibração e rotação das cadeias em temperaturas elevadas fiquem dificultados. Uma etapa importante no processamento dos polímeros termofixos é a chamada cura, ou reticulação. É nessa etapa em que ocorre a formação das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que é resultado da reação irreversível entre uma mistura reativa contendo o polímero de baixa massa molar e o agente de cura. Essa etapa pode ser realizada mediante o aquecimento e/ou pela adição de catalisadores, e implica que, uma vez formados, os polímeros termofixos não podem ser reprocessados ou reciclados. Uma consequência importante da estrutura é que os polímeros termofixos são geralmente mais resistentes em relação aos termoplásticos e podem ser utilizados em temperaturas mais altas. Sua utilização é geralmente como adesivos, revestimento, na fabricação de peças industriais, entre outros (CALLISTER JR., 2008; SANTOS *et al*, 2006).

Um dos mais importantes fenômenos físicos verificados nos polímeros é a transição vítrea. Quando materiais amorfos ou semicristalinos são resfriados

a partir de um líquido ou um sistema viscoso (para termofixos), esses se tornam sólidos rígidos, mas com regiões de estrutura molecular desordenada que é característica do estado líquido. Dessa forma, pode-se definir temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) como a temperatura em que o material, ao ser aquecido, apresenta uma transição de um estado desordenado rígido para um estado desordenado elastomérico ou “borrachoso” (MANO *et al*, 1999). Esse é um parâmetro de grande importância no desenvolvimento de materiais, uma vez que além de influenciar os procedimentos de fabricação e processamento do polímero, está relacionado com a faixa térmica de trabalho em que esse material pode ser aplicado (MANO *et al*, 1999).

A  $T_g$  pode ser medida como a temperatura em que a inclinação da curva volume específico *versus* temperatura sofre uma variação brusca, como mostrado na Figura 2. Acima dessa temperatura, há uma mobilidade significativamente maior das cadeias poliméricas do que em temperaturas mais baixas. Seu valor pode ser influenciado por diversos fatores como a presença de grupos laterais volumosos, grupos polares, ligações duplas e grupos aromáticos na cadeia principal, densidade de ligações cruzadas de termorrígidos, entre outros (PETRIE, 2006; MANO *et al*, 1999; CALLISTER JR., 2008).

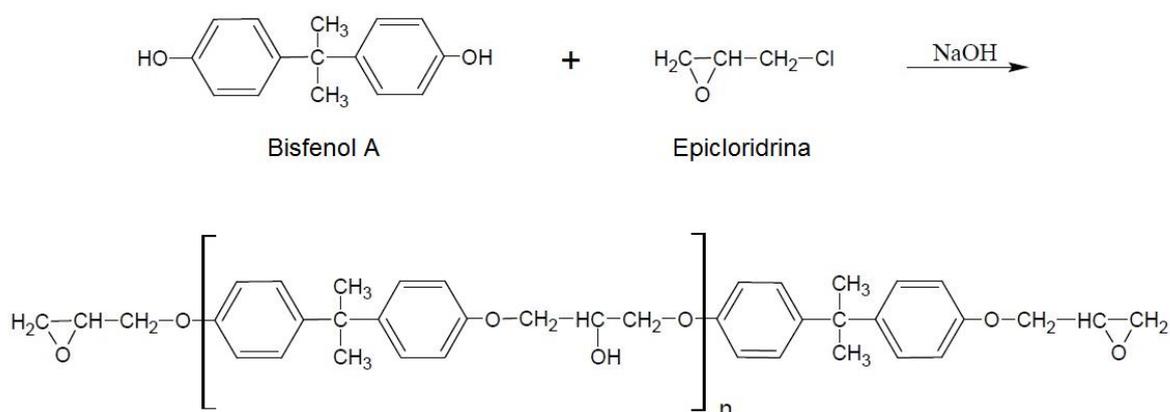


**Figura 2 – Gráfico do volume específico em função da temperatura para um sólido amorfo (a), semicristalino (b) e cristalino (c). Adaptado de CALLISTER JR., 2008.**

### 2.1.1 Sistemas epoxídicos

Epóxi é um nome genérico para um amplo grupo de polímeros termofixos formados de moléculas cujo macromonômero continha o anel C-O-C rígido. A quantidade desses anéis presentes em cada molécula de macromonômero representa a funcionalidade da resina. Durante o processo de polimerização, os anéis C-O-C são abertos, fazendo com que as ligações sejam rearranjadas e que as moléculas se unam. Assim, os materiais epoxídicos possuem cadeias altamente reticuladas que formam uma estrutura tridimensional, como uma rede. Como essas cadeias não têm tanta liberdade para girarem ou deslizarem, esses polímeros apresentam boa resistência mecânica, rigidez e dureza (ASKELAND *et al*, 2011).

A resina epóxi comercial mais comum é o diglicidil éter bisfenol A (DGEBA), que é sintetizado a partir da reação entre epicloridrina e o bisfenol A, em meio alcalino, como mostrado na Figura 3 (PETRIE, 2006).



**Figura 3 – Representação esquemática da síntese do diglicidil éter bisfenol A (DGEBA).**

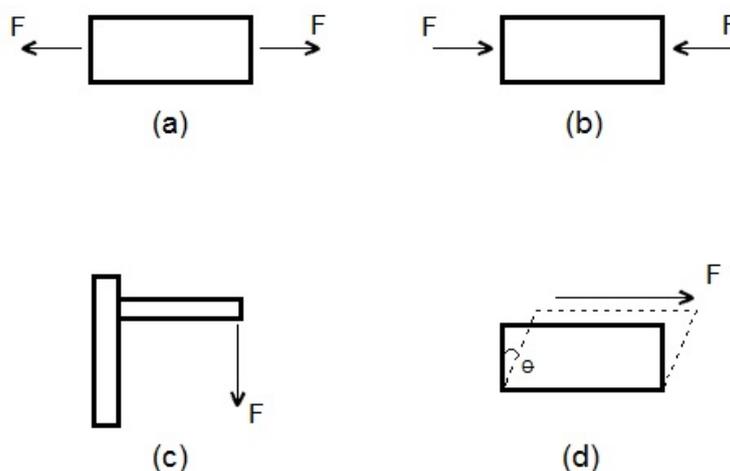
A razão estequiométrica (epicloridrina:bisfenol A) determina, além do rendimento da reação, a massa molar da resina resultante. Isso porque um excesso de bisfenol A no meio reacional faz com que um produto de maior valor de  $n$  e, portanto, de maior massa molar seja sintetizado. Dessa forma, com um aumento no valor de  $n$ , a viscosidade da resina resultante, bem como a quantidade de grupos hidroxila presentes na molécula também aumentam. É importante ressaltar que essa reação é sempre realizada com um excesso de epicloridrina, para garantir que o produto resultante contenha grupos terminais epoxídicos (PETRIE, 2006).



## 2.2 Comportamento mecânico de Polímeros

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo com que esses materiais respondem às cargas mecânicas que lhe estejam sendo aplicadas. Diversos fatores podem influenciar a natureza dessas respostas, como a estrutura química, temperatura, tempo e as condições de processamento a que cada polímero foi submetido. Dessa forma, a compreensão dos mecanismos pelos quais os polímeros se deformam elásticamente e plasticamente permite que as suas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade e resistências, sejam alteradas e controladas (CALLISTER JR., 2008; ASHBY *et al*, 2007).

Diferentes tipos de solicitações mecânicas podem ser aplicadas, dependendo das condições de serviço a que o material está sujeito, como é apresentado na Figura 5.



**Figura 5 – Representação dos tipos de solicitações mecânicas: (a) tração; (b) compressão; (c) flexão e (d) cisalhamento. Adaptado de ASKELAND *et al*, 2011.**

Independente do tipo de solicitação mecânica, sempre se tem uma relação entre os fenômenos de tensão e deformação. A tensão pode ser definida como a carga mecânica que age na unidade de área sobre a qual a carga foi aplicada. Já a deformação pode ser definida como a alteração de tamanho por unidade de comprimento. Esses fenômenos podem ser vistos como uma relação de causa e efeito, isto é, na solicitação mecânica é imposta uma tensão, que gera uma deformação no material (ASKELAND *et al*, 2011).

Há basicamente dois tipos de deformação: a deformação elástica e a deformação plástica. A deformação elástica é uma deformação reversível. Ela permanecerá enquanto a tensão estiver presente, e desaparecerá assim que a tensão for removida. Dessa forma, os corpos sólidos sujeitos apenas a esse tipo de deformação não têm suas dimensões alteradas permanentemente. (ASKELAND *et al*, 2011; CALLISTER JR., 2008).

Nesse processo, a tensão aplicada é proporcional à deformação gerada, obedecendo uma relação linear, que é denominada Lei de Hooke. Essa lei descreve que quando as deformações são pequenas, considera-se que as deformações são elásticas lineares e, portanto, pode-se dizer que:

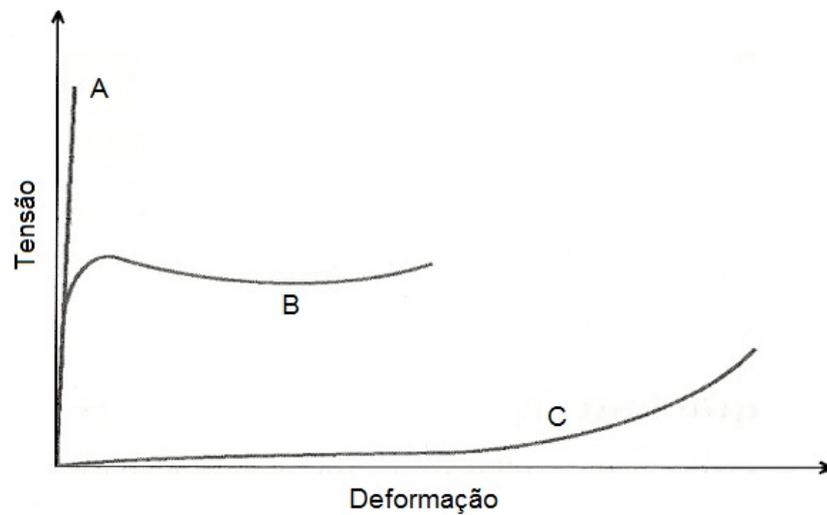
$$\sigma = E \cdot \epsilon_n \quad (1)$$

em que  $\sigma$  é a tensão de tração,  $\epsilon_n$  é a deformação de tração e a constante de proporcionalidade  $E$  é denominada módulo de Young ou módulo de elasticidade. Esse módulo mede a rigidez do material. Portanto, uma peça de aço, por exemplo, que apresenta um módulo de elasticidade elevado é rígida, enquanto que um uma sacola plástica, que apresentará um valor de módulo de elasticidade bem menor, é flexível. Para o caso de solicitações de cisalhamento e compressão, a relação é análoga, sendo que as constantes de proporcionalidade são denominadas, respectivamente, de módulo de cisalhamento e módulo de compressibilidade (ASHBY *et al*, 2007).

Já a deformação plástica é uma deformação permanente. Assim, quando a tensão é removida, o material não é capaz de retornar à sua forma original. É importante ressaltar que a deformação plástica não é observada apenas em materiais poliméricos, como a palavra "plástica" pode nos levar a entender, mas sim é a deformação permanente de qualquer tipo de material (ASKELAND *et al*, 2011).

Há basicamente três tipos de comportamento tensão-deformação nos materiais poliméricos, ilustrados na Figura 6. A curva A representa o comportamento de um polímero frágil, em que a fratura é sofrida enquanto esse se deforma elasticamente. Já a curva B representa o comportamento de um polímero dúctil. Nesse caso, há uma deformação inicial elástica, a qual é seguida por um escoamento e, em seguida, por uma região de deformação plástica. A curva C, por sua vez, ilustra uma deformação fortemente elástica, típica de elastômeros. Nela, grandes deformações

recuperáveis são produzidas, mesmo sob pequenos níveis de tensão (CALLISTER JR.,2008).



**Figura 6 – Comportamento tensão-deformação para materiais poliméricos. Adaptado de CALLISTER JR., 2008.**

No caso de polímeros dúcteis, o limite de escoamento é tomado como sendo o valor de tensão máxima local na curva, imediatamente após o término da região elástica linear. Já o limite de resistência à tração corresponde ao nível de tensão no qual a fratura ocorre (CALLISTER JR.,2008).

Em geral, o aumento da temperatura faz com que o material polimérico apresente diminuições no módulo de elasticidade, redução no limite de resistência à tração e aumento da ductilidade; sendo ductilidade a capacidade dos materiais de serem alongados ou dobrados sem se romper. O mesmo ocorre para diminuições da taxa de deformação (CALLISTER JR.,2008; ASHBY *et al*, 2007).

Além disso, diversos fatores relacionados à estrutura e ao processamento possuem grandes influências sobre o comportamento mecânico de polímeros. Observa-se um aumento na resistência sempre que se impõe qualquer restrição ao processo de deformação. O excesso de emaranhamentos das cadeias poliméricas, por exemplo, ou um grau significativo de ligações intermoleculares faz com que os movimentos relativos das cadeias sejam inibidos. Além disso, tem-se um aumento no módulo de elasticidade à medida em que tanto a força das interações

intermoleculares quanto o alinhamento das cadeias aumentam (CALLISTER JR., 2008).

### 2.2.1 Ensaio de tração

O ensaio de tração é utilizado para medir a resistência de um material quando submetido a uma carga mecânica estática ou aplicada lentamente. Nesse teste, um corpo-de-prova é submetido a uma força  $F$ , denominada carga, sendo tracionada a uma velocidade constante. Mede-se, assim, a mudança de comprimento da amostra,  $\Delta l$ , em relação a um comprimento inicial,  $l_0$ . Esse teste fornece informações sobre o limite de resistência à tração, limite de escoamento e módulo de elasticidade (ASKELAND *et al*, 2011).

Enquanto um teste de tração é executado, os dados registrados são a força aplicada em função da variação do comprimento,  $\Delta l$ . Porém, esses dados de força e deslocamento devem ser convertidos em tensão e deformação, respectivamente. Isso porque força e deslocamento são características do corpo-de-prova ensaiado, enquanto que tensão e deformação são características do material. Portanto, para que seja possível validar e comparar resultados de diferentes corpos-de-prova feitos do mesmo material, essa conversão deve ser realizada. Pode-se fazê-la com o auxílio das equações 2 e 3:

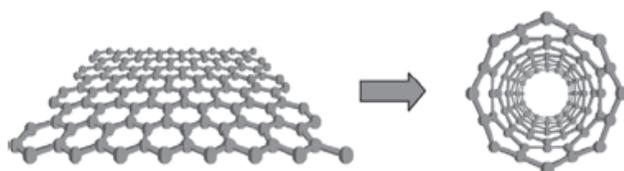
$$\text{Tensão de engenharia } (\sigma) = \frac{F}{A_0} \quad (2)$$

$$\text{Deformação de engenharia } (\epsilon) = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3)$$

em que  $A_0$  é a seção transversal inicial do corpo-de-prova e  $l_0$  é a distância inicial entre as marcas de referência (ASKELAND *et al*, 2011).

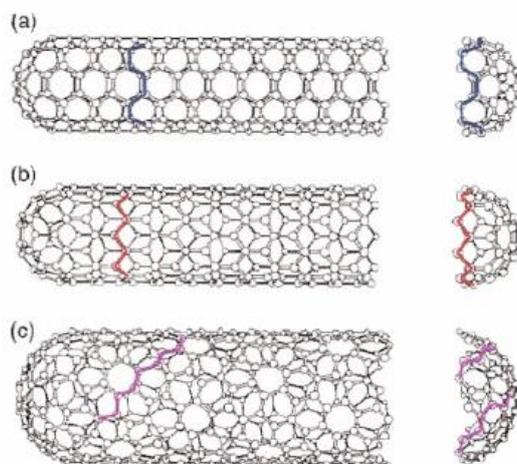
## 2.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas de diâmetros nanométricos, formadas por uma rede hexagonal de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Conceitualmente, essa estrutura pode ser formada por uma folha de grafite (grafeno) enrolada na forma de tubo (SOUZA FILHO *et al*, 2007), como ilustrado na Figura 7.



**Figura 7 – Diagrama ilustrando a formação conceitual de um nanotubo de carbono. Adaptado de SOUZA FILHO *et al*, 2007.**

Considerando o número de camadas, os nanotubos de carbono podem ser classificados de duas formas: como nanotubos de carbono de parede simples (SWNT, do inglês *single walled carbon nanotubes*), que são formados a partir de uma única folha de grafeno enrolada sobre si; ou como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT, do inglês *multi walled carbon nanotubes*), formados por várias folhas de grafeno enroladas entre si de forma concêntrica (DRESSELHAUS, 1997). Para o nanotubo de parede simples, dependendo do ângulo  $\theta$  em que a folha é enrolada, formam-se nanotubos com as simetrias *armchair* ( $\theta=30^\circ$ ), *zig-zag* ( $\theta=0^\circ$ ) e quiral ( $0<\theta<30^\circ$ ), conforme mostrado na Figura 8.



**Figura 8 – Simetrias dos nanotubos de carbono: (a) armchair; (b) zig-zag; (c) quiral. Adaptado de HERBST *et al*, 2004.**

Os nanotubos de carbono podem ser classificados como estruturas carbonosas unidimensionais, uma vez que possuem um grande comprimento ao longo do eixo tubular podendo chegar a centímetros, mas com um diâmetro de nanômetros, envolvendo apenas poucos átomos de carbono (DRESSELHAUS, 1997). Isso faz com que esses nanomateriais apresentem propriedades físicas bastante interessantes. Os SWNT, por exemplo, podem apresentar características metálicas ou de semicondutores. Isso porque o transporte eletrônico nos tubos metálicos ocorre de forma balística, ou seja, sem dissipação de energia, o que possibilita que a corrente seja conduzida através de grandes extensões do tubo sem que ocorra aquecimento. A densidade de corrente é 1000 vezes maior que a dos metais como a prata e o cobre ( $\sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup>) (TERRONES, 2004). Além disso, possuem excelentes propriedades térmicas e mecânicas. Os SWNT apresentam elevado valor de módulo de *Young*, na ordem de 1 TPa, e resistência a tração de 200 GPa, enquanto que os MWNT apresentam módulo de *Young* na ordem de 0,27-0,95 TPa e resistência a tração de 11-63 GPa (LI *et al*, 2000). Dados teóricos e experimentais indicam que tanto os SWNT como os MWNT apresentam condutividade térmica entre 1750 e 5800 W/mK (BERBER *et al*, 2000).

Por apresentarem propriedades tão interessantes, desde que foram evidenciados por IIJIMA (1991) os nanotubos de carbono tem gerado grande interesse para potenciais aplicações nas mais diversas áreas. Dentre essas, pode-se citar o uso de NTC como materiais de reforço em compósitos poliméricos (SILVA *et al*, 2014), em materiais para armazenamento de energia (DILLON, 2010), na área de catálise (SERP *et al*, 2010), e até na área médica (ZHANG *et al*, 2010). Porém, quando em sua forma pura, os NTC apresentam uma superfície de natureza hidrofóbica e inerte, o que é desfavorável em muitos casos (CHIANG *et al*, 2011);(CHEN *et al*, 2012). Para minimizar essas limitações, estratégias de funcionalização covalente ou não covalente são utilizadas. A funcionalização não covalente envolve a adsorção de moléculas anfifílicas na superfície dos NTC, como os surfactantes, por meio de interações intermoleculares. Já a funcionalização covalente envolve a incorporação de moléculas que serão ligados covalentemente às paredes dos nanotubos (WEPASNICK *et al*, 2010). Essas estratégias, além de prevenirem que os nanotubos se reagrupem, pela

formação de repulsões eletrostáticas, permitem ainda que esses materiais apresentem maior compatibilidade com certos tipos de solventes e matrizes (PASCAULT *et al*, 2009).

A maioria das funcionalizações dos NTC tem como primeiro passo a oxidação de suas superfícies. Essa oxidação pode ser realizada utilizando  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ozônio, tratamentos com plasma ou por meio de ácidos fortes. A oxidação ácida é a mais utilizada, envolvendo geralmente ácido sulfúrico, ácido nítrico ou uma mistura desses. Esse tipo de oxidação permite que sejam inseridos principalmente grupos carboxila, carbonila e hidroxila na superfície dos nanotubos (WEPASNICK *et al*, 2011; DATSYUK *et al*, 2008; PASCAULT *et al*, 2009).

## 2.4 Compósitos

Os compósitos podem ser definidos como materiais multicomponentes, que possuem em sua composição pelo menos dois constituintes (ou duas fases) com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas. Ao realizar essa combinação de componentes, forma-se um material com propriedades únicas e que não podem ser obtidas com esses constituintes atuando separadamente. Dessa forma, dependendo do material compósito sintetizado, pode-se ter como resultado combinações incomuns de rigidez, dureza, resistência mecânica, resistência à corrosão, desempenho em altas temperaturas, condutividade térmica ou elétrica (ASKELAND *et al*, 2011; ASHBY *et al*, 2007).

Inúmeros componentes podem ser combinados para formar um compósito. Esses podem ser de diversas naturezas, como metais, cerâmicas, polímeros, entre outras. Dessa forma, esses materiais podem estar presentes nas mais diversas aplicações. O concreto, por exemplo, quando reforçado com aço é um compósito bastante presente na indústria de construção civil (ASKELAND *et al*, 2011). Na área médica, compósitos poliméricos com fosfato de cálcio estão sendo amplamente estudados para aplicação em substituição e reparação óssea (JOHNSON *et al*, 2011). Já na área ambiental, tem-se o desenvolvimento de um eficiente candidato como adsorvente nos processos de purificação de água, pelo estudo de compósitos de óxido de grafeno reduzido-metal/óxido metálico (SREEPRASAD *et al*, 2011).

Caso pelo menos um dos componentes do compósito apresentar escala nanométrica, o novo material formado é então chamado de nanocompósito. Nesse caso, as partículas em escala nano compõem a chamada fase dispersa, que é distribuída na fase matriz.

Dentre os nanocompósitos para aplicações estruturais, pode-se destacar aqueles baseados em resina epóxi/NTC. O primeiro relato sobre a preparação de um compósito envolvendo MWNT e epóxi foi feito por AJAYAN (1994) e, desde então, grandes esforços vem sendo realizados para se conseguir sintetizar materiais desse tipo com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas melhoradas.

Vários trabalhos apresentam a síntese e caracterização de nanocompósitos baseados em resina epóxi e NTC não funcionalizados. Neles, é comum o relato de uma diminuição nos valores de  $T_g$  dos nanocompósitos. Em alguns casos, essa diminuição está relacionada com a dispersão de MWNT em surfactantes (FIDELUS *et al*, 2005), a utilização de solventes nas dispersões de SWNT (WANG *et al*, 2006; TAO *et al*, 2006) e segregação de fase de MWNT (PUTZ *et al*, 2008; KIM *et al*, 2009).

Para reverter esse problema, a funcionalização química dos NTC vem sendo uma estratégia bastante utilizada. Essa prática permite que a interação polímero-NTC no compósito formado seja melhorada, uma vez que esses grupos funcionais adicionados, geralmente aminas, interagem fortemente com a matriz polimérica, levando a uma estabilização da dispersão dos NTC (SULONG *et al*, 2006). YAPING e colaboradores (2006) prepararam nanocompósitos de epóxi/MWNT funcionalizados com dietilenotriamina, e observaram ganhos nas propriedades mecânicas com a adição de somente 0,6% em massa de MWNT. Outros ganhos em propriedades foram observados, utilizando aminas alternativas no processo de funcionalização (SULONG *et al*, 2006; YU *et al*, 2009; LI *et al*, 2010).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais de partida

A resina epóxi utilizada foi baseada em diglicidil éter bisfenol A (DER 331), com um agente de cura trietilenotetramina (TETA; DEH 24), ambos fornecidos pela Dow Química do Brasil S.A. O agente de cura foi utilizado como recebido, mas a resina epóxi foi submetida a uma desidratação sob vácuo, a 80° C por 2 horas.

Os MWNT utilizados foram adquiridos da empresa coreana CNT CO. LTD, da marca C<sub>tube</sub> 100. De acordo com o fabricante, esses nanotubos apresentam um diâmetro externo entre 10 e 40 nm, comprimento entre 1 e 25 µm, área superficial específica entre 150 e 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, densidade entre 0,03 e 0,06 g.cm<sup>-3</sup> e pureza mínima de 93%.

#### 3.2 Oxidação dos Nanotubos de Carbono

Em um balão de fundo chato de 250 mL com duas juntas esmerilhadas, adicionou-se 3 g de MWNT como recebido, adicionando em seguida ácido sulfúrico e ácido nítrico, na proporção de 3:1 (132 mL/44 mL). O sistema, sob refluxo, foi submetido a um banho de ultrassom a 45 °C por 4 horas. Durante esse tempo, o sistema foi também submetido a uma agitação mecânica com rotação de ~430 rpm (Figura 9).

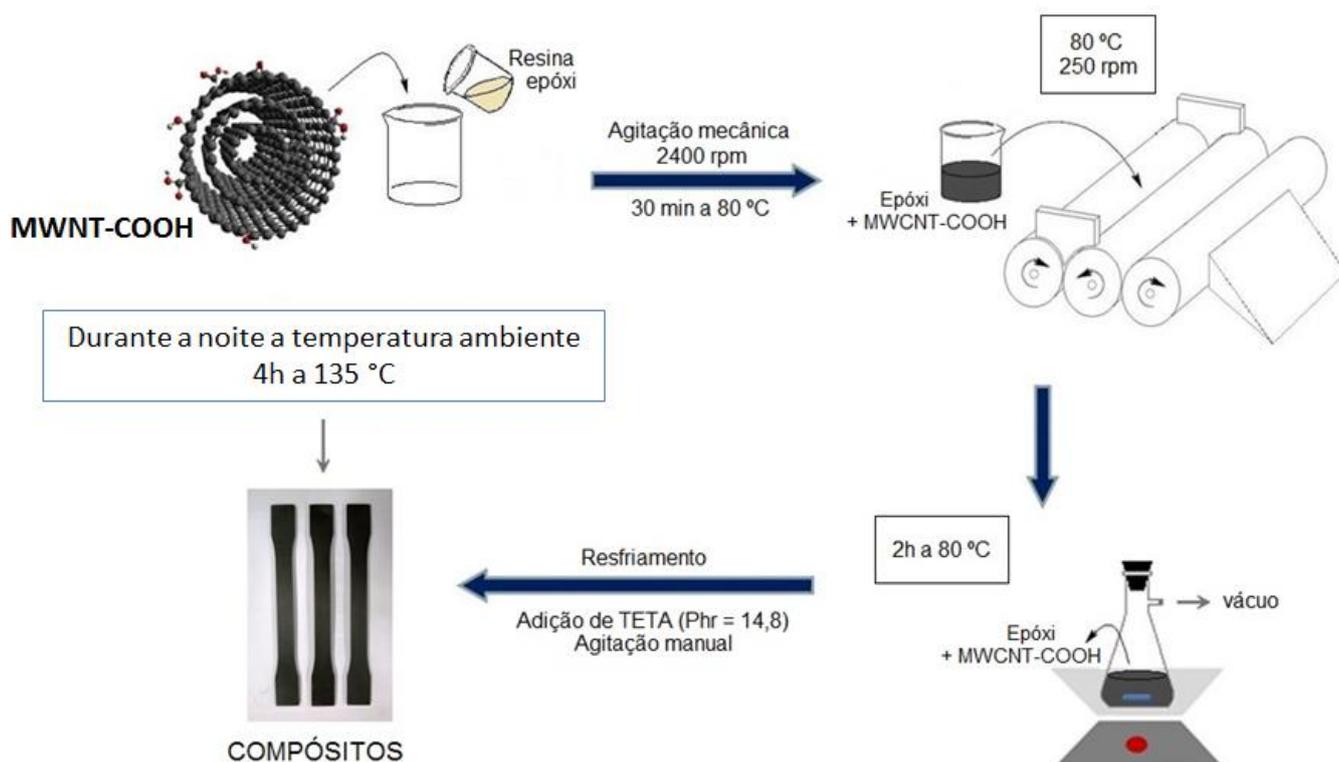


**Figura 9 – Montagem utilizada para a oxidação dos nanotubos de carbono.**

A mistura resultante desse processo foi diluída em água destilada na proporção de 1:1 e, depois, filtrada sob vácuo em funil de Buchner com placa porosa com repetidas lavagens com água destilada, até atingir pH neutro. O material filtrado foi seco em estufa sob vácuo a 90 °C por 12 horas, e denominado MWNT-COOH.

### **3.3 Elaboração do nanocompósito**

O epóxi puro e o nanocompósito foram preparados com uma estequiometria resina/agente de cura correspondente a phr 14,8 (partes, em massa, de agente de cura para 100 partes de resina) utilizando uma concentração de 0,5% em massa de MWNT-COOH. O uso do MWNT-COOH (e não do MWNT com superfície hidrofóbica) e a concentração selecionada para o preparo do nanocompósito foram baseados no trabalho prévio do grupo (SILVA *et al*, 2014) em que obteve-se indicações de serem opções que permitem a otimização de propriedades. Para a mistura, com o auxílio de um agitador mecânico em uma rotação de 2400 rpm, os MWNT-COOH foram pré-dispersos na matriz epóxi a 80 °C por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi levada ao misturador de rolos, modelo Exakt 80E. A distância entre os rolos foi fixada em 5 µm com uma rotação de 70 rpm, e a mistura foi passada 5 vezes. Para evitar o aparecimento de bolhas, a dispersão foi desidratada sob vácuo a 80 °C por 2 horas, com o auxílio de um agitador magnético. Após ser resfriada à temperatura ambiente, o agente de cura foi adicionado ao sistema, agitando lentamente. Em seguida, a mistura foi vertida em moldes de silicone previamente preparados, e curada a temperatura ambiente por 24 horas, e a 135 °C por mais quatro horas para completa reticulação. O esquema de elaboração do compósito é mostrado na figura 10.



**Figura 10 – Esquema de preparação do nanocompósito.**

### 3.4 Caracterização

A caracterização térmica e espectroscópica dos materiais, bem como a preparação dos corpos de prova para testes mecânicos, foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos Multicomponentes, no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Análises microscópicas foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Já os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Destrutivos, no Departamento de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Os espectros de absorção no infravermelho para a resina epóxi e para o TETA foram obtidos utilizando o espectrofotômetro FTIR *Perkin Elmer System model Spectrum GX*. As amostras foram analisadas em substratos de KBr, e os espectros coletados no modo transmissão com 64 acumulações sistematicamente ajustadas. Já os espectros de absorção no infravermelho para o epóxi puro e para o compósito foram obtidos utilizando o

espectrofotômetro equipado com Transformada de Fourier FTIR-84005 e acessório ATR, modelo IRPrestige-21, da Shimadzu Corporation.

As medidas de termogravimetria (TG) para os nanotubos foram obtidas utilizando um equipamento TG Q5000 da TA *Instruments*. Para isso, cerca de 7 mg de cada uma das amostras foram submetidos a uma razão de aquecimento de 5 °C/min da temperatura ambiente até 900 °C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL/min.

As medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para os materiais poliméricos foram realizadas em um equipamento DSC Q2000 da TA *Instruments*. As amostras foram analisadas sob atmosfera de Hélio, com fluxo de 50 mL/min. Aproximadamente 8 mg de cada amostra foram alocados em um porta-amostra de alumínio e medidos conforme o seguinte protocolo: razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C, isoterma de 1 minuto, resfriamento até -50 °C, isoterma por 1 minuto, razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C. As medidas foram feitas em triplicata.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas utilizando um equipamento *FEI TECNAI G2*. Para isso, cada uma das amostras de nanotubos foi dispersa em 15 mL de acetona, sendo submetida a um banho sonificador por 5 minutos. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre/carbono, de poros de 200 mesh. Já o sistema epóxi e o nanocompósito foram submetidos a um fatiamento, com o auxílio de um ultramicrotomo Laika, modelo UC6. Essas fatias foram cortadas com cerca de 40 nm de espessura, utilizando para isso lâmina de diamante, com temperatura entre 19,7 e 22,0 °C e taxa de cisalhamento de 3 mm.s<sup>-1</sup>. As fatias foram depositadas em grade de cobre/carbono, de poros de 200 mesh. As amostras foram então analisadas, com o equipamento operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV.

Já as micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os nanotubos foram obtidas utilizando um equipamento *Quanta 200 FEG-FEI 2006*. As amostras foram preparadas da mesma forma em que foi descrito para a análise de MET, sendo analisadas com o equipamento operando sob vácuo, com feixe de elétrons sob tensão de aceleração entre 5 e 30 kV.

As imagens de microscopia óptica (MO) foram obtidas com luz transmitida e ampliação de 20x em um microscópio Olympus modelo BX50, adaptado com uma câmera digital Olympus modelo C-7070. As amostras foram preparadas depositando uma gota da dispersão do nanocompósito, antes da cura, entre duas lamínulas.

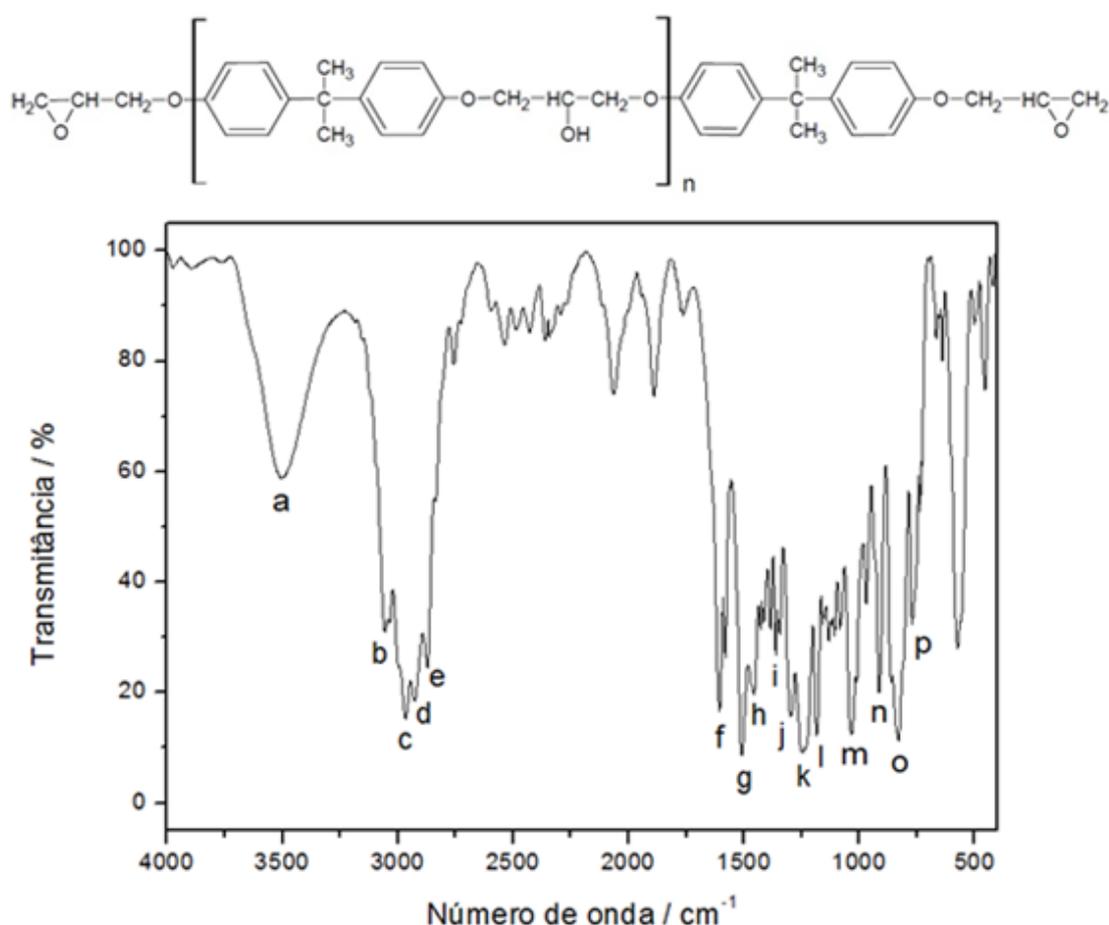
Ensaio de Tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal AG-X 10kN da Shimadzu, conforme condições de análise estabelecidas pela norma ASTM D 638-03: a uma velocidade de teste de 5 mm/min e ensaiando ao menos cinco corpos-de-prova por amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise estrutural

Primeiramente, foi realizada a caracterização dos materiais de partida comerciais. A fim de obter informações sobre a estrutura química da resina epóxi e do agente de cura, utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Essa técnica permitiu uma investigação estrutural desses compostos, por meio da identificação dos respectivos grupos funcionais das amostras.

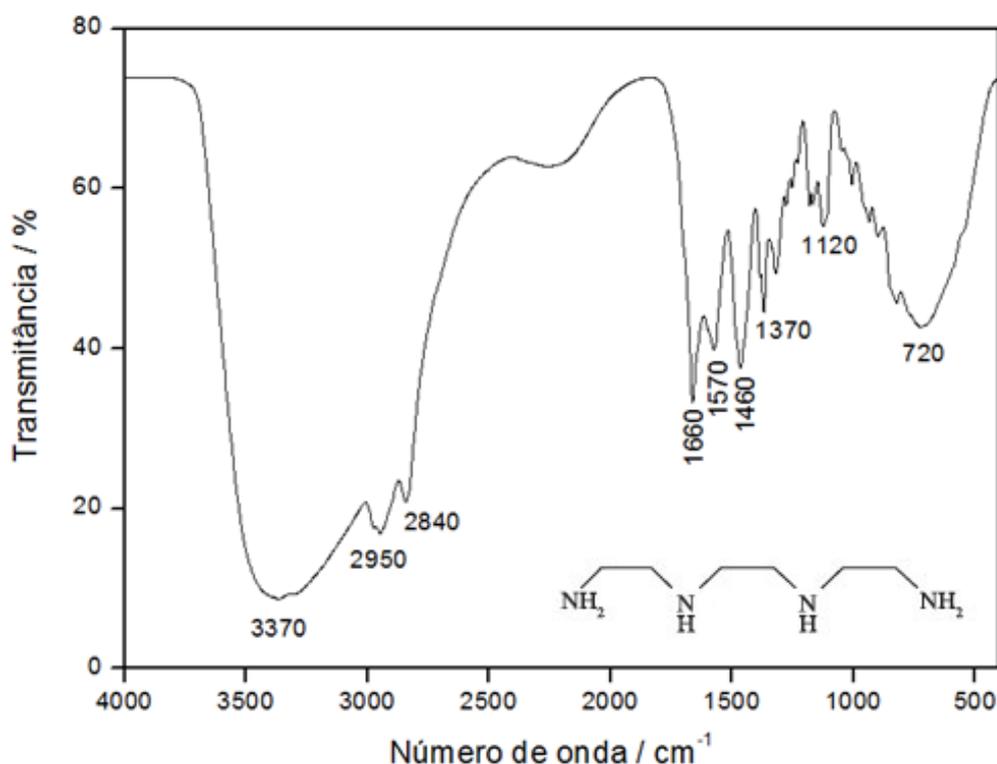
O espectro FTIR para a resina epóxi é apresentado na Figura 11.



**Figura 11 – Espectro FTIR para a resina epóxi DER 331.**

Em  $3504 \text{ cm}^{-1}$  (a) observa-se uma banda que pode ser atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H, envolvida em ligações de hidrogênio intermoleculares (SILVERSTEIN, 2006). Já em  $3056 \text{ cm}^{-1}$  (b) observa-se uma banda referente à deformação axial da ligação C-H presente nos anéis epoxídicos (GONZÁLEZ *et al*, 2012). As bandas observadas em 2966, 2928

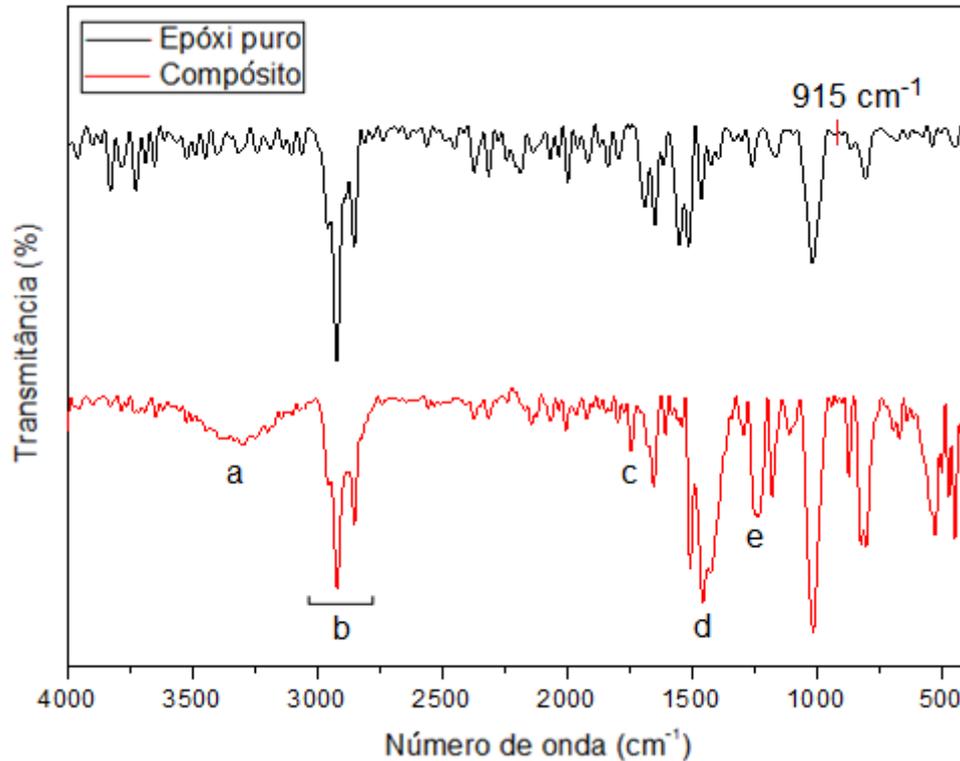
e  $2872\text{ cm}^{-1}$  (c, d, e) são atribuídas a deformações da ligação C-H, em grupamentos  $\text{CH}_2$  e em grupamentos CH dos anéis aromáticos e da cadeia alifática, respectivamente (GONZÁLEZ *et al*, 2012). Observa-se também uma banda em  $1608\text{ cm}^{-1}$  (f) que está associada à deformação axial assimétrica da ligação C=C do anel aromático. Já a banda observada em  $1510\text{ cm}^{-1}$  (g) pode ser atribuída à ligação C-C aromática. Em  $1456\text{ cm}^{-1}$  (h), observa-se uma banda referente à deformação angular da ligação O-H que, em álcoois primários e secundários, tende a se acoplar com uma banda em  $1362\text{ cm}^{-1}$  (i), referente às vibrações de deformação angular simétrica fora do plano de C-H (BARBOSA, 2007). A banda observada em  $1296\text{ cm}^{-1}$  (j) é atribuída à deformação axial simétrica do anel epoxídico, em que as ligações do anel se expandem e se contraem em fase (BARBOSA, 2007). As bandas (k e l), observadas respectivamente em  $1246$  e  $1184\text{ cm}^{-1}$ , podem ser associadas à deformação assimétrica das ligações C-O que envolvem o anel aromático (LAU *et al*, 2005). Em  $1036\text{ cm}^{-1}$  (m), observa-se uma banda referente à deformação axial da ligação C-O de éteres e, em  $915\text{ cm}^{-1}$  (n), há uma banda que pode ser atribuída à deformação axial assimétrica do anel epoxídico, no qual à medida em que a ligação C-C aumenta, a ligação C-O se contrai (GONZÁLEZ *et al*, 2012; LAU *et al*, 2005). Já as bandas observadas em  $831$  e  $772\text{ cm}^{-1}$  (o, p) podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H de anel aromático e dos grupamentos  $\text{CH}_2$ , respectivamente (BARBOSA, 2007). Já o espectro para o agente de cura é apresentado na Figura 12.



**Figura 12 – Espectro FTIR para o agente de cura DEH 24.**

Em  $3370\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma larga banda associada às vibrações de estiramento da ligação N-H de aminas primárias e secundárias (RIBEIRO *et al*, 2007), acopladas às bandas observadas em  $2950$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas, respectivamente, às deformações axiais assimétricas e simétricas da ligação C-H (BARBOSA, 2007). As bandas observadas em  $1660\text{ cm}^{-1}$  e  $1570\text{ cm}^{-1}$  são associadas a deformações angulares das ligações N-H. Em  $1460\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda que pode ser atribuída à deformação angular simétrica no plano da ligação C-H. As bandas observadas em  $1370$  e  $1120\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à deformação axial da ligação C-N. Já em  $720\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda referente à deformação angular simétrica fora do plano do grupamento N-H (BARBOSA, 2007). Assim, verifica-se que tanto o espectro para a resina epóxi quanto o para o agente de cura apresentaram os grupamentos químicos característicos presentes nas estruturas do DGEBA e do TETA, respectivamente.

Fez-se também a caracterização do epóxi reticulado e do compósito. Os respectivos espectros estão apresentados na figura 13.

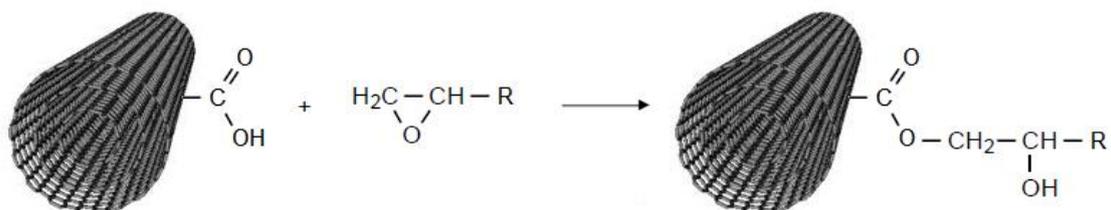


**Figura 13 – Espectros ATR-IR para as amostras de epóxi puro e compósito.**

No espectro para o epóxi puro, destaca-se a ausência de uma banda em  $915\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação axial assimétrica do anel epoxídico. Isso indica que a reação de reticulação entre o grupo epoxídico e o grupamento amina do agente de cura foi realizada de forma esperada (ZHU *et al*, 2003). Observam-se também bandas que estão presentes nos espectros para as duas amostras. Na região (a), nota-se a presença de uma banda alargada, referente ao estiramento da ligação O-H. As bandas observadas na região (b) ( $2950\text{--}2820\text{ cm}^{-1}$ ) podem ser atribuídas a deformações da ligação C-H, em grupamentos  $\text{CH}_2$  e em grupamentos CH dos anéis aromáticos e de cadeia alifática (GONZÁLEZ *et al*, 2012). Em  $1456\text{ cm}^{-1}$  (d), observa-se uma banda referente à deformação angular da ligação O-H (BAE *et al*, 2002). Já a banda (e) ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) é associada ao estiramento assimétrico de ligações C-C-C, presente nos NTC.

No espectro para o compósito, destaca-se a presença de uma banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  (c), que pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O de ésteres. É sabido que no processo de oxidação de nanotubos, grupos funcionais oxigenados são adicionados covalentemente às paredes do

nanotubo, dentre eles o grupamento carboxila (DATSYUK *et al*, 2008). Sabe-se também que esses grupos carboxila reagem diretamente com anéis epoxídicos, para a formação de ésteres, como é mostrado na Figura 14 (ZHU *et al*, 2003).



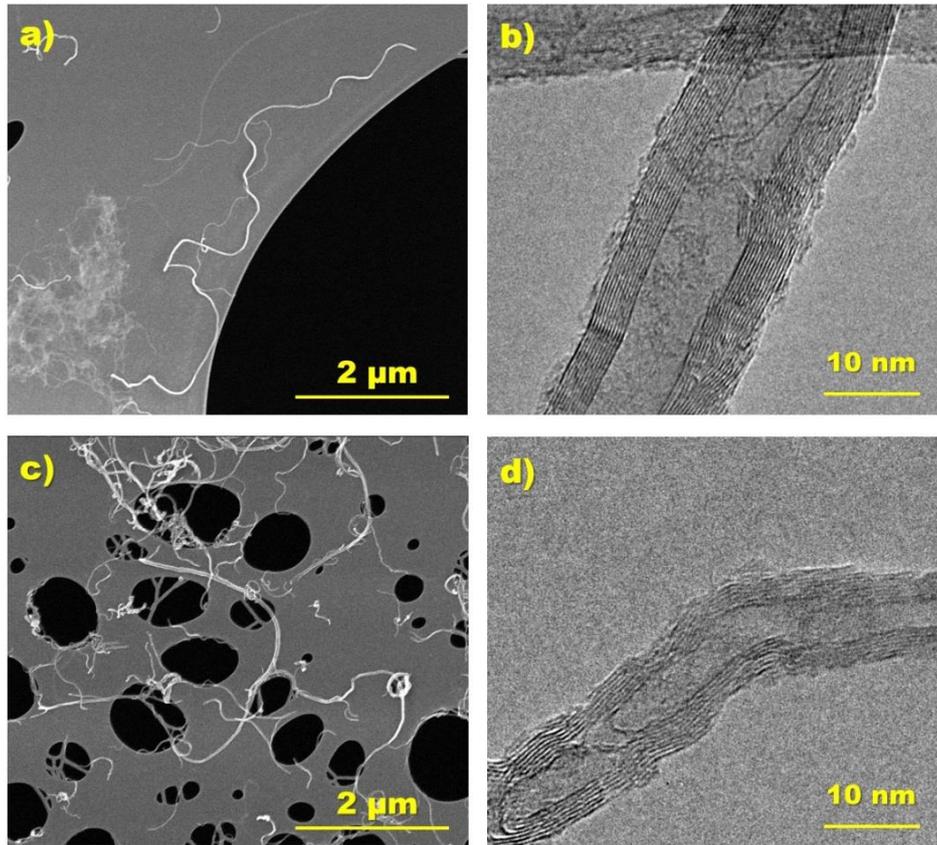
**Figura 14 – Representação da reação de ácidos carboxílicos de nanotubos de carbono oxidados e anéis epoxídicos. Adaptado de MONIRUZZAMAN *et al*, 2002.**

A formação de ligações covalentes entre os NTC e a resina epóxi facilita a transferência de carga mecânica entre o nanotubo e a matriz epoxídica, o que contribui para que melhoras nas propriedades mecânicas do compósito sejam alcançadas (MONIRUZZAMAN *et al*, 2002).

## 4.2 Análise morfológica

Em seguida, partiu-se para a caracterização dos nanomateriais de carbono, antes e depois de sua oxidação. Com o objetivo de estudar a morfologia dos nanotubos de carbono, foram realizadas as análises de MEV e MET.

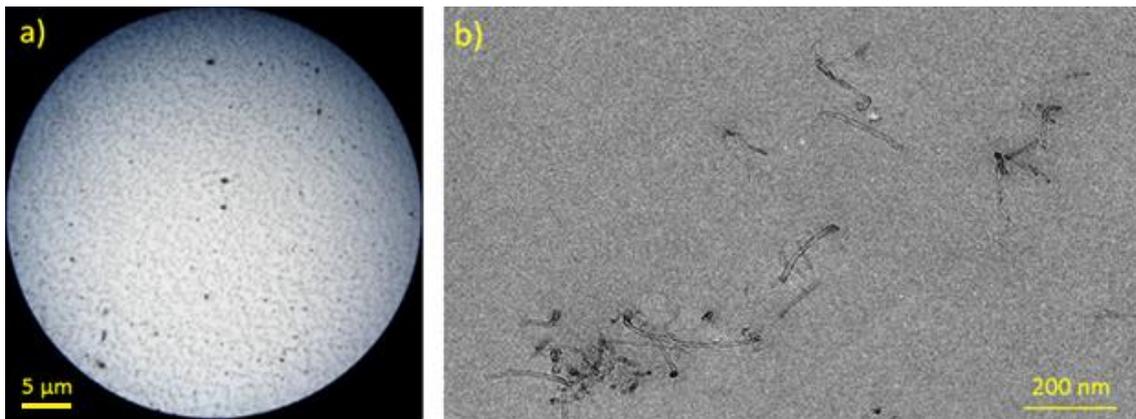
Com essas técnicas, pode-se ter informações sobre o efeito do tratamento oxidativo realizado, observando as condições estruturais das paredes desses NTC, bem como seu comprimento e diâmetro externo médio (WEPASNICK *et al*, 2010). Exemplo de imagens obtidas estão apresentadas na Figura 15.



**Figura 15 – Micrografias de MEV para as amostras de MWNT (a) e MWNT-COOH (c); Imagens de MET para as amostras de MWNT (b) e MWNT-COOH (d).**

Observa-se que, após a oxidação, os nanotubos apresentaram paredes mais defeituosas (Figura 15.d), com mais rugosidade e tortuosidade se comparadas àquelas da amostra que não foi submetida ao tratamento químico (Figura 15.b). Além disso, nota-se a presença de alguns fragmentos de nanotubos (Figura 15.c), que antes não eram observados (Figura 15.a), indicando que o processo oxidativo foi agressivo a ponto de quebrar alguns tubos em pedaços menores (CHEN *et al*, 2012; WEPASNICK *et al*, 2010).

Realizou-se também uma análise morfológica do compósito preparado. Para isso, foram realizadas as análises de MO e MET. Com essas técnicas, pode-se ter informações sobre a qualidade da dispersão dos NTC na matriz polimérica. Exemplo de imagens obtidas estão apresentadas na Figura 16.



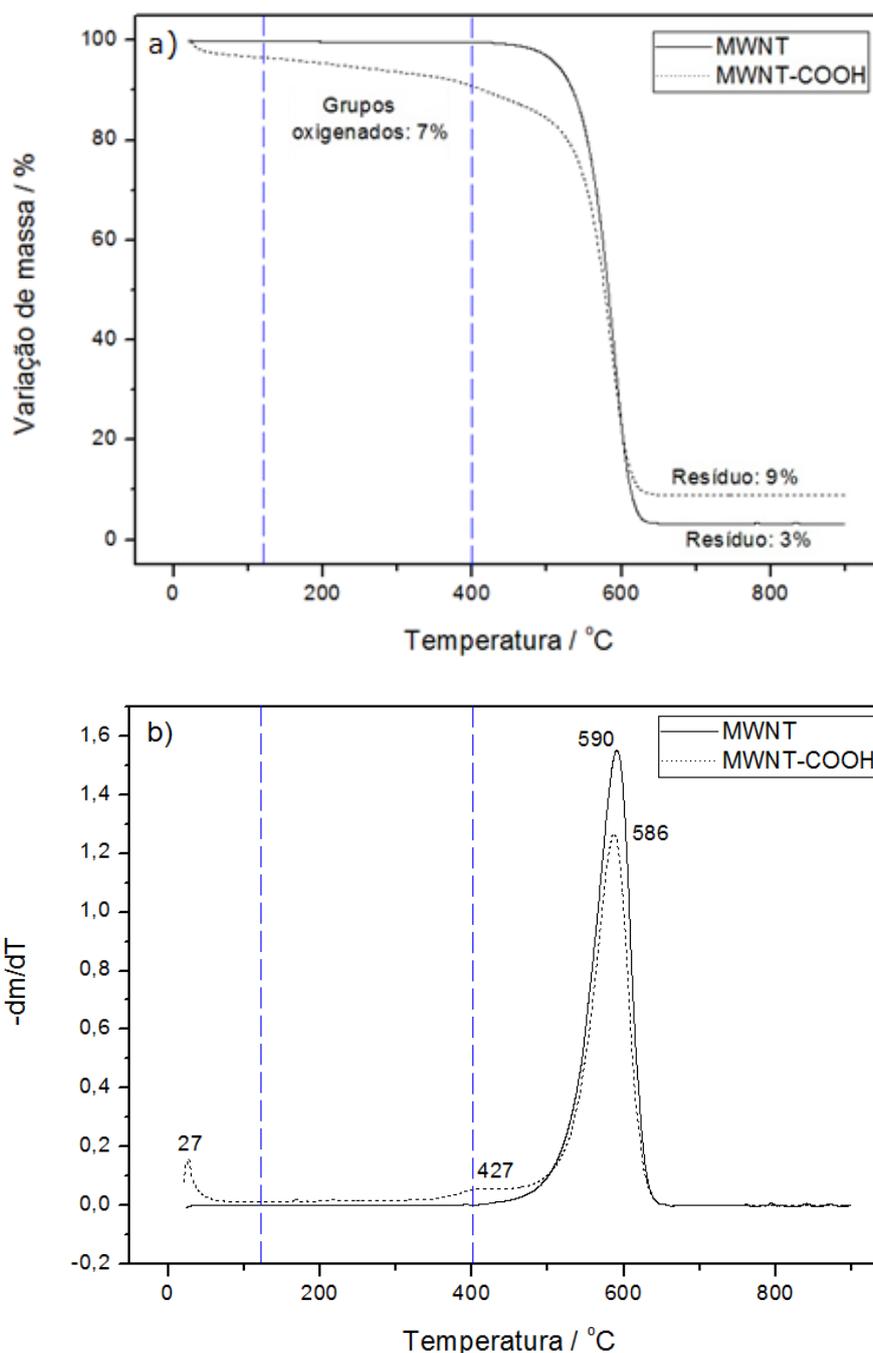
**Figura 16 – Imagens de (a) MO e (b) MET para o nanocompósito.**

Imagens obtidas por MO permitem que se tenha uma visão panorâmica de como se encontra a dispersão dos NTC no material como um todo. Na Figura 16.a, observam-se regiões de coloração acinzentadas que podem ser atribuídas a pequenos aglomerados de NTC, distribuídos uniformemente ao longo da matriz epoxídica. Há a presença de alguns aglomerados maiores, mas todos de tamanho menor do que 5 µm. Isso se deve à utilização do moinho de rolos como estratégia para melhorar a dispersão dos NTC. Esse processo permite que sejam desfeitos aqueles aglomerados que apresentem tamanhos maiores do que a distância entre os rolos utilizada durante o processamento do material (THOSTENSON *et al*, 2008), que foi de 5 µm.

Já a imagem de MET permite visualizar regiões mais restritas, porém, mais detalhadas da amostra. Nota-se na Figura 16.b que regiões de aglomeração estão presentes, mas que há também regiões em que os NTC se encontram mais isolados.

### **4.3 Análise térmica**

Com a TG pode-se estimar o grau de pureza dos NTC, bem como a presença de moléculas ligadas às paredes dos nanotubos (WEPASNICK *et al*, 2010). Dessa forma, tem-se um indício se a oxidação dos NTC foi realizada de forma satisfatória. As curvas TG, bem como suas respectivas derivadas primeiras (DTG), estão apresentadas na Figura 17.

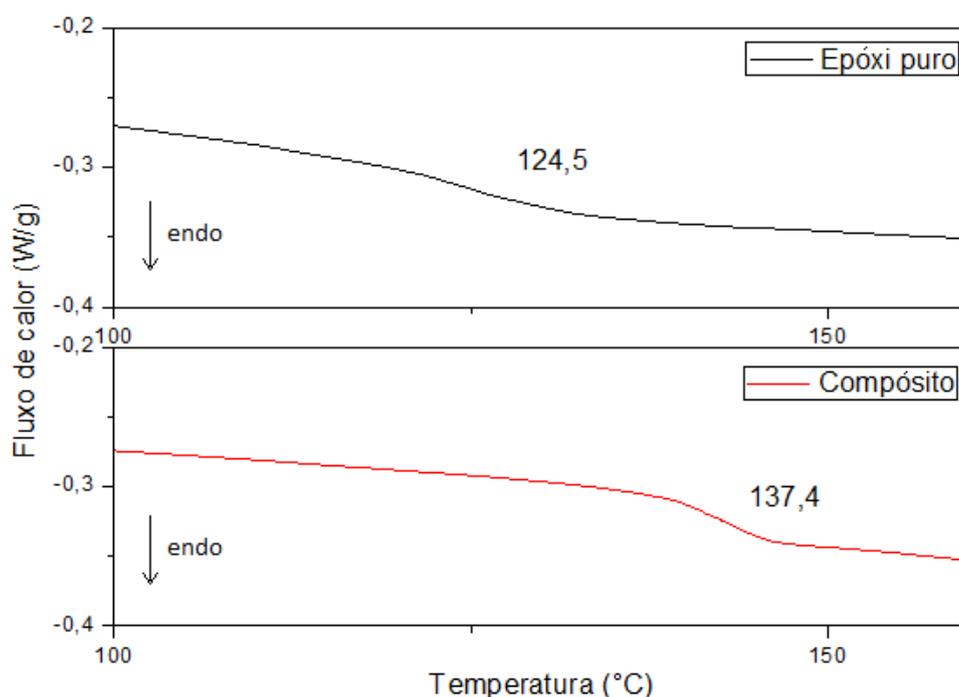


**Figura 17 – Curvas TG (a) e DTG (b) para MWNT e MWNT-COOH.**

Observa-se que para a amostra de MWNT como recebido há apenas uma perda de massa ocorrendo com máxima taxa de decomposição a 590°C (pico na DTG), referente à queima dos NTC (TRIGUEIRO *et al*, 2007). Já para a amostra de MWNT-COOH, há vários eventos ocorrendo ao longo da curva TG. Observa-se uma perda de massa em 27°C, que pode ser atribuída à materiais adsorvidos, e outra em 586°C, referente à queima dos NTC (TRIGUEIRO *et al*, 2007). Grupos funcionais oxigenados, que têm sua

queima característica ocorrendo numa faixa ampla de temperatura entre 120-400°C, foram identificados como 7% em massa no MWNT-COOH sintetizado (MURPHY *et al*, 2006; DATSYUK *et al*, 2008). Há também um pico alargado em 427°C que pode ser atribuído a fragmentos de NTC, que possuem estabilidade térmica um pouco menor do que aqueles nanotubos de comprimentos maiores (CHIANG *et al*, 2011).

Em seguida, partiu-se para a caracterização do compósito. Nessa etapa, pode-se verificar a influência da adição do nanomaterial à matriz polimérica, quanto às suas propriedades térmicas. As análises de DSC permitiram determinar as temperaturas de transição vítrea dos materiais produzidos. As curvas DSC representativas são apresentadas na Figura 18. A  $T_g$  foi determinada a partir dos pontos de inflexão das regiões de transição vítrea correspondentes, e os valores de  $T_g$  apresentados são as médias de três medidas independentes, para a obtenção de resultados significativos.



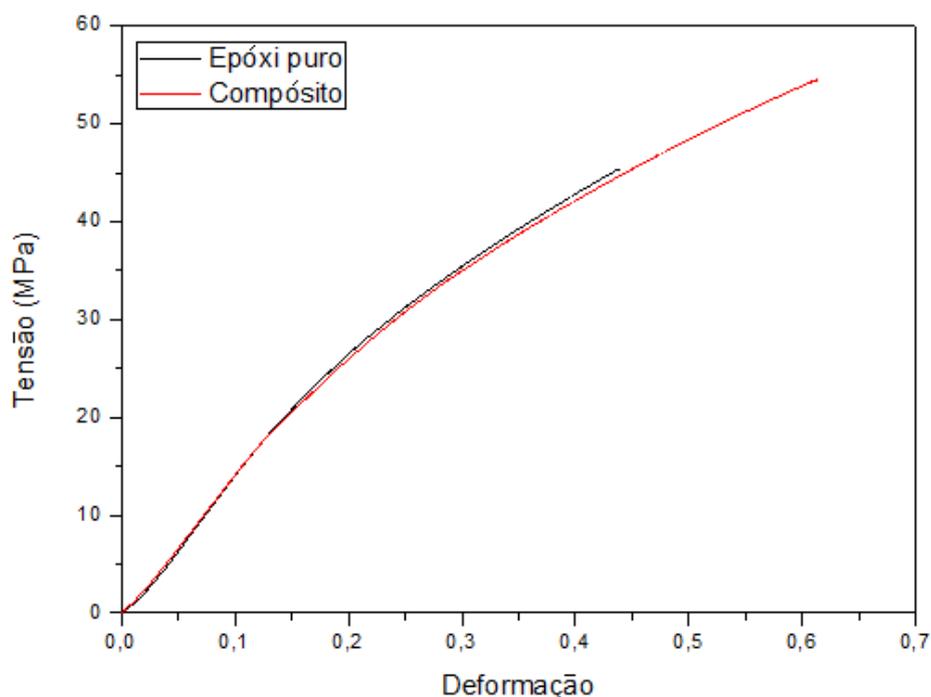
**Figura 18 – Curvas DSC representativas para as amostras de epóxi puro e compósito com 0,5 % de MWNT-COOH.**

Comparado à amostra de epóxi puro, observa-se que houve um aumento significativo no valor de  $T_g$  do compósito: um ganho de cerca de 13°C. Esse ganho pode estar relacionado à adição, bem como à dispersão e interação dos NTC na matriz epoxídica. Esses materiais, quando bem dispersos,

levam a uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas e, por consequência, um aumento no valor de  $T_g$  (SILVA *et al*, 2014; HU *et al*, 2010). Devido ao fato da resina epóxi ser um material termorrígido, a  $T_g$  é considerada como o limite máximo de temperatura de trabalho de sistemas epoxídicos. Dessa forma, aumentos na  $T_g$  são associados com ganhos na estabilidade térmica do polímero (RIBEIRO *et al*, 2013).

#### 4.4 Análise mecânica

Por fim, foram realizados os ensaios de tração, que permitiram determinar os valores de limite de resistência à tração e módulo de elasticidade. As curvas tensão-deformação representativas para as amostras estão apresentadas na Figura 19.



**Figura 19 – Curvas tensão-deformação representativas para as amostras de epóxi puro e compósito com 0,5 % de MWNT-COOH.**

Os valores de limite de resistência à tração e módulo de elasticidade são apresentados na Tabela 1. Esses valores foram obtidos pela média de seis medidas independentes, para a obtenção de resultados significativos.

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas obtidas para o epóxi puro e compósito.**

	<b>Epóxi puro</b>	<b>Compósito</b>	<b>Variação</b>
Limite de resistência à tração (MPa)	45,3 ± 2,4	55,0 ± 3,5	+ 21%
Módulo de elasticidade (GPa)	1,46 ± 0,08	1,58 ± 0,02	+ 7%
Alongamento Percentual (%)	2,75 ± 0,47	3,57 ± 0,13	+ 23%

Comparado à amostra de epóxi puro, observa-se que houve um aumento no valor de limite de resistência à tração do compósito: um ganho de 21%. Pode-se dizer que esse ganho está relacionado à adição, dispersão e interação dos NTC na matriz epoxídica, como indicado pelos resultados de análise térmica. Um ganho nas propriedades mecânicas e térmicas, decorrente da adição de NTC em uma matriz polimérica só é possível se basicamente dois fatores forem controlados: a adesão e a dispersão dos NTC na matriz. Isso porque a falta de adesão interfacial é um fator crítico na transferência de carga entre a matriz e o aditivo, uma vez que a superfície atômica lisa dos NTC pode desfavorecer uma boa interação polímero-NTC (CHEN *et al*, 2008; SUN *et al*, 2008). Mas a presença das funções oxigenadas introduzidas parece garantir a adesão dos nanotubos na matriz. Ainda mais, uma aglomeração dos nanotubos poderia inibir a contribuição das propriedades do aditivo no material híbrido (CHEN *et al*, 2008; SUN *et al*, 2008), mas os resultados indicam que uma provável boa dispersão foi alcançada.

Além disso, observa-se um aumento de 7% no valor do módulo de elasticidade. O aumento observado significa que a adição dos NTC à matriz epoxídica conferiu maior rigidez ao material, uma vez que esse se tornou mais resistente à deformação, se comparado ao epóxi puro (ASHBY *et al*, 2007).

## **5. CONCLUSÃO**

Por meio desse trabalho, foi possível modificar quimicamente os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, bem como sintetizar de forma satisfatória nanocompósitos baseados em resina epóxi/nanotubos de carbono oxidados. Concluiu-se que a modificação química dos NTC pode permitir uma melhor interação polímero-NTC, o que refletiu em ganhos de propriedades térmicas e mecânicas no compósito. Observou-se um aumento de 13°C na temperatura de transição vítrea, e um ganho de 21% e 7% no limite de resistência à tração e no módulo de elasticidade, respectivamente. Os resultados apontam para uma boa dispersabilidade do aditivo na matriz epoxídica, permitindo a atuação dos nanotubos de carbono como uma eficiente carga de reforço e para conferir maior estabilidade térmica aos compósitos.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYAN, P. M. et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite. **Science**, v. 265, n. 5176, p. 1212-1214, 1994.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1ª Ed. Barueri: Manole, 2007.
- ASHBY M. F; JONES, D. R. **Engenharia de Materiais, v.1: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- BAE, Joonwon; JANG, Jyongsik; YOON, Seong-Ho. Cure Behavior of the Liquid-Crystalline Epoxy/Carbon Nanotube System and the Effect of Surface Treatment of Carbon Fillers on Cure Reaction. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 15, p. 2196-2204, 2002.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- BARROS, A. S. **Estudo do desalinhamento das fibras nas propriedades mecânicas de compósitos estruturais de pás eólicas**. 2009. Disponível em: <<http://mtc-m19.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19%4080/2010/01.15.11.17/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2013.
- BERBER, S.; KWON, Y-K.; TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, vol. 84, p. 4613-4616, 2000.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CHEN, J.; CHEN, Q.; MA, Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of colloid and interface science**, v. 370, n. 1, p. 32-38, 2012.
- CHEN, X. et al. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, n. 1, p. 236-242, 2008.
- CHIANG, Y-C.; LIN, W-H.; CHANG, Y-C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 2401-2410, 2011.
- DATSYUK, V. et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008.
- DESIGNATION, A. S. T. M. D 638-03. **Standard test method for tensile properties of plastics**, p. 1-15, 2003.
- DILLON, A. C. Carbon nanotubes for photoconversion and electrical energy storage. **Chemical reviews**, v. 110, n. 11, p. 6856-6872, 2010.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Nanotechnology in carbon materials. **Nanostructured Materials**, vol. 9, p. 33-42, 1997.

FERREIRA, M.; CAMARGO JR., S. S.; BARBOSA, B. M.; GOMES, R. V. B.; LACHTERMACHER, M. G.; QUINTELA, J. Propriedades mecânicas de epóxis utilizadas no recobrimento interno de oleodutos e gasodutos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 12, n. 3, p. 180-187, 2002.

FIDELUS, J. D. et al. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1555-1561, 2005.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins: Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. **Infrared Spectroscopy– Materials Science, Engineering and Technology**, p. 261-284, 2012.

GUO, Q. et al. Curing behavior of epoxy resins with a series of novel curing agents containing 4, 4'-biphenyl and varying methylene units. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 915-922, 2010.

HAGE JR., E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 2, Junho 1998. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281998000200003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-14281998000200003&script=sci_arttext)>. Acesso em: 17 jun. 2013.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, vol. 27, n. 6, p. 986-992, 2004.

HU, Y. et al. Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 15, p. 2176-2182, 2010.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, vol. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

JOHNSON, A. J. W.; HERSCHLER, B. A. A review of the mechanical behavior of CaP and CaP/polymer composites for applications in bone replacement and repair. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 16-30, 2011.

KIM, Si Hwan; LEE, Woo Il; PARK, Joung Man. Assessment of dispersion in carbon nanotube reinforced composites using differential scanning calorimetry. **Carbon**, v. 47, n. 11, p. 2699-2703, 2009.

LAU, K-T et al. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 5, p. 719-725, 2005.

LI, F.; CHENG, H. M.; BAI, S.; SU, G.; DRESSELHAUS, M. S.; Tensile strength of single walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes. **Applied Physics Letters**, vol. 20, p. 3161-3163, 2000.

LI, Nan et al. Ethylenediamine-anchored gold nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes: Synthesis and characterization. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 7, p. 939-943, 2010.

MA, P-C et al. Dispersion, interfacial interactions and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1824-1834, 2010.

MANO, H. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999.

**Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

MONIRUZZAMAN, Mohammad et al. Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. **Polymer**, v. 47, n. 1, p. 293-298, 2006.

MURPHY, H.; PAKONSTANTINO, P.; OKPALUGO, TI T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 24, n. 2, p. 715-720, 2006.

PASCAULT, Jean-Pierre; WILLIAMS, Roberto JJ (Ed.). **Epoxy polymers**. Wiley. com, 2009.

PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. 1ª Ed. Ney York: McGraw-Hill, 2006.

PIRES, E. N.; MERLINI, C.; AL-QURESHI, H. A.; SALMÓRIA, G. V.; BARRA, G. M. O. Efeito do tratamento alcalino de juta no comportamento mecânico de compósitos de matriz epóxi. **Polímeros**, vol. 22, n. 4, p. 339-344, 2012.

PUTZ, Karl W. et al. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, n. 18, p. 6752-6756, 2008.

REZENDE, M. C; BOTELHO, E. C. **Compósitos estruturais**. 1ª Ed. São Paulo: Artliber, 2011.

RIBEIRO, C. M. R.; DE SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1026-1031, 2007.

RIBEIRO, H. et al. Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 22, p. 7883-7892, 2013.

SANTOS, B. C. B. et al. **Polímeros Termofixos**. UNICAMP, 2006. Disponível em: <ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/ES242/Termofixos.pdf> Acesso em: 08 jun. 2013.

SERP, P.; CASTILLEJOS, E. Catalysis in carbon nanotubes. **ChemCatChem**, v. 2, n. 1, p. 41-47, 2010.

SILVA, W. M. et al. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. **Journal of Thermoanalysis Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1021-1027, 2014.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, vol. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

SREEPRASAD, T. S. et al. Reduced graphene oxide-metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 921-931, 2011.

- SULONG, Abu Bakar et al. Wear behavior of functionalized multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy matrix composites. **Journal of composite materials**, v. 40, n. 21, p. 1947-1960, 2006.
- SUN, L. et al. Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 320-328, 2008.
- TAO, Kun et al. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 6, p. 5248-5254, 2006.
- TERRONES, M. Carbon nanotubes: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, **International Materials Reviews**, vol. 49, p. 325-377, 2004.
- THOSTENSON, Erik T.; CHOU, Tsu-Wei. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 44, n. 14, p. 3022-3029, 2006.
- TRIGUEIRO, J. P. C. et al. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 10, p. 3477-3486, 2007.
- WAN, J. et al. Learning about novel amine-adduct curing agents for epoxy resins: butyl-glycidylether-modified poly (propyleneimine) dendrimers. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1, p. 72-82, 2011.
- WANG, H. et al. Curing behaviors and kinetics of epoxy resins with a series of biphenyl curing agents having different methylene units. **Thermochimica Acta**, v. 521, n. 1, p. 18-25, 2011.
- WANG, Shiren et al. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1551, 2006.
- WEPASNICK, K. A. et al. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1003-1014, 2010.
- WEPASNICK, K. A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 24-36, 2011.
- YAPING, Zheng et al. Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 435, p. 145-149, 2006.
- YU, Jin-Gang et al. Solubilizing polycarbonate-modified single-walled carbon nanotubes by simultaneously attaching octadecylamine. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 41, n. 5, p. 771-774, 2009.
- ZHANG, Y.; BAI, Y.; YAN, B. Functionalized carbon nanotubes for potential medicinal applications. **Drug discovery today**, v. 15, n. 11, p. 428-435, 2010.
- ZHU, Jiang et al. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. **Nano Letters**, v. 3, n. 8, p. 1107-1113, 2003.