



**CEFET-MG**

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

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO EM MATRIZ POLIMÉRICA POR  
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA**

**Raquel Cristina Fonseca Gonçalves**

**Belo Horizonte-MG  
2015**



**CEFET-MG**

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

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO EM MATRIZ POLIMÉRICA POR  
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA**

**Raquel Cristina Fonseca Gonçalves**

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

**Orientador:** Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

**Co-orientador:** Prof. Dr. Marcelo Machado Viana

**Banca Examinadora:**

**Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (orientador)**

**Prof. Dr. Marcelo Machado Viana (co-orientador)**

**Dra. Luciana Moreira Seara**

**MSc. Meiriane Cristina Faria Soares Lima**

**Belo Horizonte-MG  
2015**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Grupo de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG, em especial à Juliana Cardoso pelo preparo e cessão das amostras utilizadas neste trabalho e à Profa. Dra. Glaura Goulart Silva pela oportunidade de trabalhar neste grupo.

Ao Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado e ao Prof. Dr. Marcelo Machado Viana pela orientação, confiança, incentivo, dedicação e pelo conhecimento cedido para que este trabalho fosse realizado.

Ao laboratório de preparo de amostras do Centro de Microscopia da UFMG pelo corte e preparo das amostras, em especial ao Sr. Jesus, ao Érico, à Raquel e à Renata e ao Msc. Douglas Miquita pelas imagens no TEM.

Às amigas do Laboratório de SPM do Centro de Microscopia da UFMG, Profa. Dra. Luciana Moreira Seara e Jéssica de Paula pela paciência, dedicação e pela colaboração fundamental durante todo o tempo que tornou este trabalho possível.

Às amigas e futuras colegas químicas, Mariana Mendonça, Amanda Lemes, Marina Rabelo, Paula Correa e Gabriele Cardoso por me acompanharem desde o início do curso e se mostrarem amigas fundamentais mesmo após à sua conclusão.

Às amigas Layla Freitas, Gabriella Gouveia e Mariana Quariguasy pelas orações, conselhos e carinho, mesmo que distantes.

À minha tia Cristina pelo encorajamento e por me acolher sempre que eu preciso.

Aos meus irmãos Marcus, Saulo e Daniel pelo carinho e estímulo todo o tempo.

Aos meus pais pelo criação, apoio e amor incondicional que formaram a base do que eu sou.

À minha avó Violeta pelo exemplo de vida.

Ao meu amor Felipe pelo companheirismo, cuidado e incentivo e por realizar meus sonhos comigo e torná-los seus também.

A Deus por ser meu Pai e tornar tudo isso possível.

## LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica, traduzido do inglês)

BH-Tec – Parque Tecnológico de Belo Horizonte

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CM-UFMG – Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais

CT-Nanotubos – Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono

CVD – *Carbon Vapor Deposition* (Deposição Química em Fase Vapor, traduzido do inglês)

DGEBA – Diglicidil Éter de Bisfenol A

EFM – *Electric Force Microscopy* (Microscopia de Força Elétrica, traduzido do inglês)

FIB – *Focused Ion Beam* (Feixe de Íon Focalizado, traduzido do inglês)

HiPCO – *High Pressure Carbon Monoxide* (Monóxido de Carbono de Alta Pressão)

IBM – *International Business Machines*

LFM – *Lateral Force Microscopy* (Microscopia de Força Lateral, traduzido do inglês)

MFM – Microscopia de Força Magnética

MWNT - *Multi-Walled Carbon Nanotube* (Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas, traduzido do inglês)

NTCs – Nanotubos de Carbono

SPM – *Scanning Probe Microscopy* (Microscopia de Varredura por Sonda, traduzido do inglês)

STM – *Scanning Tunneling Microscope* (Microscópio de Varredura por Tunelamento, traduzido do inglês)

SWNT – *Single-Walled Carbon Nanotube* (Nanotubo de Carbono de Parede Única, traduzido do inglês)

TEM – *Transmission Electron Microscope* (Microscópio Eletrônico de Transmissão, traduzido do inglês)

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de nanotubos de carbono quanto ao número de camadas: <i>a.</i> de parede única e <i>b.</i> de paredes múltiplas e quanto à posição dos anéis de carbono: <i>c.</i> cadeira, <i>d.</i> zigzag e <i>e.</i> quiral. (Modificada de SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2013) .....	3
Figura 2. Funcionalização de NTCs por diferentes métodos. <i>a.</i> Acoplamento não covalente de moléculas com grupos aromáticos por interações entre elétrons $\pi$ . <i>b.</i> Envolvimento não covalente de polímero. <i>c.</i> Ligação covalente de moléculas via oxidação (Modificado de AJAYAN; TOUR, 2007) .....	6
Figura 3. Oxidação de NTCs em solução ácida com posterior funcionalização com aminas e $\text{SOCl}_2$ como catalisador (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007) .....	7
Figura 4. Ligações covalentes ( <i>a</i> ) entre dois nanotubos e ( <i>b</i> ) entre duas extremidades de um mesmo nanotubo (Modificado de DAI, 2006) .....	7
Figura 5. Estrutura química geral de resina epóxi comercial (SMITH; HASHEMI, 2012) .....	10
Figura 6. Reação de epoxidação (SILVA, 2014) .....	11
Figura 7. Esquema com os principais componentes do AFM. Adaptado de Haugstad (2012) .....	14
Figura 8. Curva de força versus distância entre amostra e sonda (HERMANN JR et al, 1999) .....	15
Figura 9. Esquema para medidas topográficas (à esquerda) e eletrostáticas (à direita) pelo EFM, onde $Z$ é a distância que a sonda é elevada, $f_0$ a frequência de ressonância, $\Delta f$ a variação da frequência natural e $V_{\text{EFM}}$ o potencial aplicado à sonda. Adaptado de Bhushan (2010) .....	17
Figura 10. Corpos de prova de nanocompósitos de DGEBA/NTC oxidados e funcionalizados (mais escuras, mostradas em <i>a</i> e <i>c</i> ) e de resina do tipo epóxi pura e com diluente (mais claras, mostradas em <i>b</i> e <i>d</i> ) .....	19

Figura 11. Ultramicrótomo Leica® EM UC6 do CM-UFMG .....	20
Figura 12. a) Amostra de nanocompósito DGEBA/NTC, b) após o corte manual e c) após o corte em ultramicrótomo, em suporte condutor para SPM .....	20
Figura 13. SPM do laboratório ME13 do CM-UFMG em caixa de proteção acústica, mesa antivibratória e microscópio óptico .....	21
Figura 14. Imagem topográfica da amostra de DGEBA em a) 2D e b) 3D, c) imagem de fase e d) contraste de fase no EFM .....	23
Figura 15. Imagem topográfica da amostra de DGEBA + 5 % DER em a) 2D e b) 3D, c) imagem de fase e d) contraste de fase no EFM .....	24
Figura 16. Pontos enumerados da superfície da amostra escolhidos para a construção de curvas de força .....	24
Figura 17. Exemplo de curva de força obtida para o ponto 0 mostrado na figura 16 .....	25
Figura 18. Imagens obtidas por SPM para amostra de MWNT Puro: a) contraste de fase do EFM, b) topografia em 3D, c) topografia em 2D com linha para medição do comprimento na d) seção .....	26
Figura 19. Imagens obtidas por AFM para amostra de MWNT-COTETA: a) topografia em 3D, b) topografia em 2D com linha para medição do diâmetro na c) seção .....	27
Figura 20. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,1 % .....	28
Figura 21. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER .....	28
Figura 22. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,5 % .....	29

Figura 23. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER .....	29
Figura 24. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 1,0 % .....	29
Figura 25. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER .....	30
Figura 26. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,1% .....	30
Figura 27. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,1% + 5 % DER .....	30
Figura 28. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,5% .....	31
Figura 29. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,5% + 5 % DER .....	31
Figura 30. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 1,0% .....	31
Figura 31. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER .....	32
Figura 32. Imagens de TEM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 % com escala em: a) 10 $\mu\text{m}$ , b) 5 $\mu\text{m}$ , c) 2 $\mu\text{m}$ e 1 $\mu\text{m}$ em d), e) e f) .....	32
Figura 33. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,1 % .....	33
Figura 34. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER .....	33
Figura 35. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,5 % .....	34

Figura 36. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER .....	34
Figura 37. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 1,0 % .....	34
Figura 38. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER .....	34
Figura 39. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,1 % .....	35
Figura 40. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,1 % + 5 % DER .....	35
Figura 41. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 % .....	35
Figura 42. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 % + 5 % DER .....	35
Figura 43. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 1,0 % .....	36
Figura 44. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER .....	36
Figura 45. Imagem topográfica em a) 2D e b) 3D e c) contraste de fase do EFM da amostra MWNT-COTETA 0,5 % após 3 meses do corte do ultramicrótomo .....	37
Figura 46. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH sem diluente em função da concentração de NTCs .....	38
Figura 47. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH com diluente em função da concentração de NTCs .....	38
Figura 48. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs .....	39

Figura 49. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs .....	39
Figura 50. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH sem diluente em função da concentração de NTCs .....	40
Figura 51. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH com diluente em função da concentração de NTCs .....	40
Figura 52. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs .....	40
Figura 53. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs .....	41
Figura 54. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs .....	41
Figura 55. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs .....	42
Figura 56. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs .....	42
Figura 57. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs .....	42
Figura 58. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COOH + 5 % DER em função da concentração de NTCs .....	43
Figura 59. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA e MWNT-COTETA + 5 % DER em função da concentração de NTCs .....	44

Figura 60. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COOH + 5 % DER em função da concentração de NTCs .....	44
Figura 61. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA e MWNT-COTETA + 5 % DER em função da concentração de NTCs .....	44
Figura 62. Comparação entre a topografia de uma amostra de nanocompósito de MWNT-COTETA 0,1 % a) sem diluente e b) com diluente .....	45

## **LISTA DE TABELAS E QUADROS**

Tabela 1 - Nomenclatura e descrição das amostras caracterizadas por SPM .....	18
Tabela 2. Valores de força de adesão para nove pontos da amostra DGEBA + 5 % DER .....	25
Tabela 3. Comprimento e diâmetro dos NTCs em cinco seções diferentes .	27
Tabela 4. Valores de rugosidade e área percentual para as imagens de AFM das amostras de nanocompósitos e resina epóxi pura e com diluente .....	37

## RESUMO

### **CARACTERIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZ POLIMÉRICA POR MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA**

**GONÇALVES, R. C. F.**

Neste trabalho foram analisadas amostras de nanocompósitos de resina do tipo epóxi e nanotubos de carbono (NTCs) por microscopia de varredura por sonda (SPM). As microscopias de força atômica (AFM) e força elétrica (EFM) forneceram informações topográficas, de rugosidade e contraste de força dos materiais de partida e nanocompósitos e sobre a dispersão dos nanotubos em sistemas com concentrações de 0,1 %, 0,5 % e 1,0 % em massa, com e sem diluente reativo DER 736 e nanotubos oxidados e funcionalizados com o grupo trietilenotetramina (TETA). Curvas de força foram construídas em nove pontos da amostra de resina epoxídica com diluente para avaliação da dispersão do mesmo na matriz. A análise estatística de variância ANOVA de fator único dos valores de força de adesão nos nove pontos forneceu indícios de que o diluente está distribuído homogeneamente na amostra. Imagens topográficas e de contraste de fase no EFM de uma amostra de nanocompósito feitas logo após o corte em ultramicrotomo e após três meses mostraram que a EFM é um método sub-superficial de caracterização de uma amostra, permitindo que se perceba as estruturas de NTCs mesmo quando a imagem topográfica é comprometida com a presença de camada de umidade ou de resina. Informações de rugosidade e área percentual de partículas de todas as amostras permitiram analisar a dispersão dos NTCs juntamente com as imagens de AFM e EFM. De modo geral, amostras com maior concentração de NTCs em massa e com diluente reativo DER 736 apresentaram melhor dispersão dos NTCs. Porém, não foi possível inferir sobre a influência da funcionalização com o grupo TETA na dispersão dos NTCs. Destaca-se a necessidade de um trabalho estatístico mais elaborado para se obter resultados mais representativos das amostras.

**Palavras-chave:** nanotubos de carbono, resina epóxi, nanocompósitos, microscopia de varredura por sonda.

# SUMÁRIO

Pg.

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. Nanotubos de carbono</b> .....	<b>3</b>
<b>2.2. Funcionalização de nanotubos de carbono</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. Nanocompósitos poliméricos</b> .....	<b>8</b>
2.3.1. Nanocompósitos de epóxi/nantoubos de carbono .....	10
<b>2.4. Microscopia de varredura por sonda</b> .....	<b>12</b>
2.4.1. Microscopia de Força Atômica .....	13
2.4.2. Microscopia de Força Elétrica .....	16
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1. Material em estudo</b> .....	<b>17</b>
<b>3.2. Corte das amostras</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3. Caracterização dos nanocompósitos</b> .....	<b>20</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>4.1. Materiais de Partida</b> .....	<b>22</b>
<b>4.2. Nanocompósitos</b> .....	<b>28</b>
4.2.1. Comparação quanto à concentração dos NTCs .....	38
4.2.2. Comparação quanto à funcionalização dos NTCs .....	41
4.2.3. Comparação quanto à diluição dos nanocompósitos .....	43
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>46</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O estudo dos materiais com ao menos uma dimensão nanométrica, ou nanomateriais, começou a se destacar no final do século XX, iniciando a área do conhecimento conhecida hoje como "Nanociência e Nanotecnologia". Além de possuírem dimensões na faixa de nanômetros, os nanomateriais apresentam diferentes propriedades conforme seu tamanho e forma, sejam ópticas, elétricas, magnéticas, catalíticas, etc. A diversidade de propriedades desses materiais impulsionou o estudo dos mesmos para novas aplicações e substituição de materiais (ZARBIN, 2007).

Os nanotubos de carbono (NTCs) são nanomateriais carbonosos muito estudados atualmente, principalmente devido ao grande potencial de inovação associado ao estudo deste material e às inúmeras propriedades e sistemas utilizados em novas aplicações tecnológicas (ZARBIN, 2007). Os nanotubos de carbono têm sido muito utilizados na produção de nanocompósitos poliméricos devido às suas propriedades mecânicas e para a produção de materiais mais leves e resistentes, que vão desde raquetes de tênis a partes de aeronaves (DAI, 2006).

A "nanoquímica" utiliza todo conhecimento e ferramentas da Química para o preparo, caracterização e aplicação dos nanomateriais em suas diversas formas, tamanhos, composições, cargas, funcionalidades, estruturas, controlando todos estes parâmetros rigorosamente (ZARBIN, 2007). É neste contexto que as microscopias, especialmente a microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*), se desenvolveram como importantes ferramentas na caracterização de nanomateriais (DAI, 2006).

A família de microscopias de varredura por sonda se baseiam na interação entre a superfície da amostra e uma sonda fina, fornecendo informações sobre a topografia, rugosidade, dimensões de nanomateriais, propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas de um material, dentre outras aplicações. A alta precisão das medidas obtidas por SPM permite que estruturas atômicas cristalinas e camadas sejam identificadas, fator importante na caracterização de nanotubos de carbono, além de diferenciar regiões de

uma amostra, cujos componentes ou organizações estruturais são diferentes (HAUSTAD, 2012).

O trabalho proposto visa empregar SPM na identificação de estruturas NTCs em uma matriz polimérica de resina epóxi, utilizando dois tipos de SPM, a saber, Microscopia de Força Atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) e Microscopia de Força Elétrica (EFM, do inglês *Electric - ou Eletrostatic - Force Microscopy*). Propõe-se um método para o corte de corpos de prova para exposição dos nanotubos de carbono na superfície a ser feita a imagem, ainda não encontrado na literatura. A dispersão dos NTCs será avaliada em nanocompósitos de diferentes concentrações, com e sem diluente e com NTCs funcionalizados ou apenas oxidados.

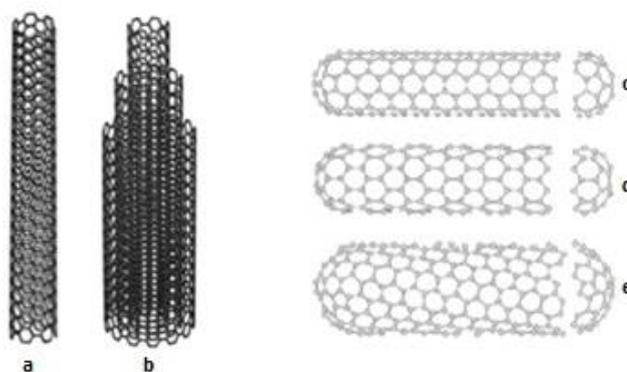
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Nanotubos de carbono

As formas alotrópicas de carbono mais conhecidas foram, por muito tempo, grafite, diamante e carbono amorfo. A descoberta do fulereno ( $C_{60}$ ) em 1985 por Curl, Kroto e Smalley possibilitou o surgimento de uma nova ramificação no estudo da química do carbono (NOORDEN, 2011).

Em 1991, Ijima examinava amostras de carbono geradas pela técnica de descarga em arco (similar à usada para a síntese de fulerenos) em microscópio eletrônico de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscope*) (DAI, 2006) quando visualizou tubos em formato de agulha, os quais chamou de microtúbulos helicoidais de carbono grafitico, futuramente denominados nanotubos de carbono (IJIMA, 1991).

Os NTCs são constituídos por átomos de carbono dispostos em hexágonos, que formam um cilindro alongado, cujas extremidades são normalmente hemisférios de estruturas similares ao fulereno, com anéis de cinco carbonos, ou abertas. Um nanotubo de parede única – ou simples – (SWNT, do inglês *Single-Walled Carbon Nanotube*) pode ser compreendido como uma folha de grafeno enrolada em formato de tubo na escala nanométrica. Caso haja mais de uma folha de grafeno enrolada, formando várias camadas concêntricas, o nanotubo é de paredes múltiplas (MWNT, do inglês *multi-walled carbon nanotube*) (DAI, 2006). As folhas de grafeno podem ser enroladas com os anéis dispostos em forma de cadeira, *zigzag* ou quiral, conforme observado na figura 1 (SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2013).



**Figura 1. Tipos de nanotubos de carbono quanto ao número de camadas: a. de parede única e b. de paredes múltiplas e quanto à posição dos anéis de carbono: c. cadeira, d. zigzag e e. quiral. (Modificada de SAIFUDDIN; RAZIAH; JUNIZAH, 2013).**

Muitas propriedades dos nanotubos de carbono dependem do seu diâmetro, que pode variar de poucos angstroms a dezenas de nanômetros, do seu comprimento, de nanômetros a centímetros, ou da torção (ângulo entre as ligações entre os carbonos no hexágono e a direção do tubo, que pode ser de  $0^\circ$  na configuração de cadeira,  $30^\circ$  na *zigzag* e entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  na quiral) (NOORDEN, 2011). O menor diâmetro energeticamente estável para um nanotubo de carbono é de  $4\text{\AA}$ , o que corresponde a um dodecaedro com vinte moléculas de carbono em cada ápice. NTCs com diâmetro dessa magnitude estão confinados na camada mais interna de nanotubos de múltiplas camadas e tendem a ser metálicos, devido à severa distorção dos elétrons (QIN, L. C. et al., 2000). Além do diâmetro, diferentes configurações helicoidais dos anéis de carbono e o número de camadas promovem diferentes propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas e mecânicas aos nanotubos, o que explica a grande variedade de aplicações do material (DAI, 2006).

Atualmente, existe uma variedade de formas de produção de NTCs, seja pela tradicional técnica de descarga em arco, ablação a laser, monóxido de carbono de alta pressão (HiPCO, do inglês *high pressure carbon monoxide*) ou deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *carbon vapor deposition*) (SAHOO et al., 2010).

Nanotubos de carbono são utilizados comercialmente como aditivos em baterias de íons de lítio desde os anos 1990 devido à propriedade de dissipar melhor o calor e a carga elétrica do material, além de melhorar a resistência física e, nos anos 2000, compósitos de NTCs começaram a substituir polímeros em peças de carro e aeronaves (NOORDEN, 2011). Outras aplicações são a construção de dispositivos fotovoltaicos, supercondutores, atuadores eletromecânicos, capacitores eletroquímicos, nanofios, nanocompósitos poliméricos (SAHOO et al., 2010), catalisadores, emissores de campo elétrico, absorventes de ondas eletromagnéticas, agentes de blindagem, estocagem de hidrogênio, construção de nanosondas, dentre outras (ROY; SENGUPTA; BHOWMICK, 2012).

A grande dificuldade da inserção dos nanotubos e seus compósitos no mercado é o custo de produção, que, apesar de cada vez mais baixo, deve se tornar mais competitivo para justificar a troca de materiais mais baratos

e abundantes pelas empresas. Além disso, a baixa dispersão dos nanotubos em plásticos ou resinas permite que o conteúdo de NTCs no produto seja de apenas 1-2 % em massa, em comparação aos 20-30 % de fibras de carbono, por exemplo (NOORDEN, 2011). A funcionalização ou modificação superficial dos nanotubos de carbono permite maior dispersão dos mesmos em matrizes poliméricas.

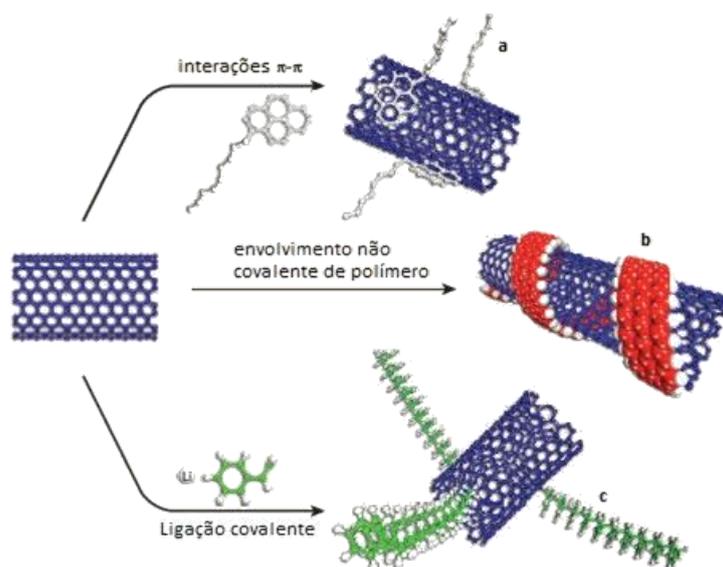
A produção nacional de nanotubos de carbono teve um grande incentivo em 2013 com a criação do Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono (CT-Nanotubos), inédito no país, a partir de um projeto da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com apoio do Parque Tecnológico de Belo Horizonte (BH-Tec), do governo de Minas Gerais e do Fundo Tecnológico (Funtec) do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES) e parceria com a Petrobras e a empresa InterCement. O centro é coordenado pelos professores Dr. Marcos Pimenta e Dra. Glaura Goulart Silva, do Instituto de Ciências Exatas da UFMG, e tem como objetivo estimular cinco frentes de trabalho no campo da Nanotecnologia de materiais de carbono. A primeira frente objetiva produzir cerca de 100 Kg mensais de nanotubos de carbono dentro de dois ou três anos, o que supriria a demanda nacional atual. Outras frentes atuam na produção de nanocompósitos poliméricos, grafite esfoliado, cimento nanoestruturado, dentre outros (ARAÚJO, 2013).

## **2.2. Funcionalização de nanotubos de carbono**

As diversas aplicações dos NTCs muitas vezes requerem modificações nas superfícies para atender a requisitos específicos para cada aplicação. A funcionalização de NTCs é a principal modificação superficial do material e pode ser feita por meio de ligações covalentes ou não covalentes nas extremidades e no interior e exterior das paredes laterais. As extremidades dos nanotubos são mais reativas que as paredes, devido ao arranjo instável dos átomos de carbono em pentágonos, permitindo o desenvolvimento de reações seletivas em cada parte da estrutura (DAI, 2006).

Diversos métodos são utilizados atualmente para funcionalizar os NTCs, seja por meio de formação de ligações covalentes, como a oxidação em fase gasosa ou líquida e o acoplamento de moléculas via oxidação, ou não

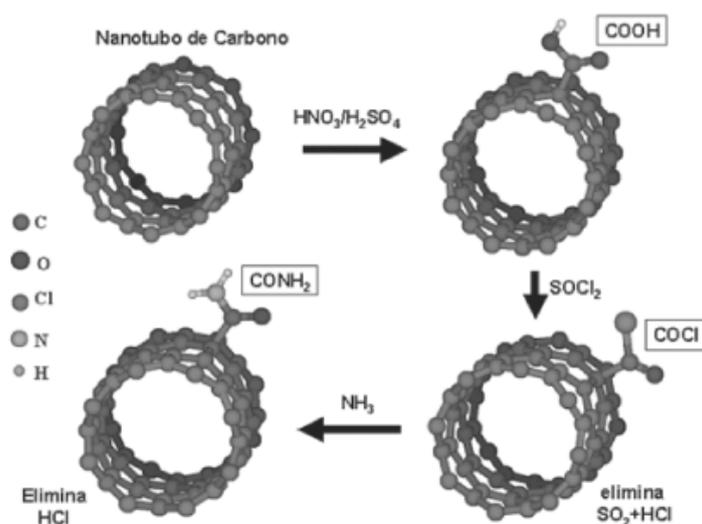
covalentes, como o envolvimento físico e a deposição eletroquímica (DAI, 2006). A figura 2 apresenta alguns métodos de funcionalização de NTCs amplamente difundidos.



**Figura 2. Funcionalização de NTCs por diferentes métodos. a. Acoplamento não covalente de moléculas com grupos aromáticos por interações entre elétrons  $\pi$ . b. Envolvimento não covalente de polímero. c. Ligação covalente de moléculas via oxidação (Modificado de AJAYAN; TOUR, 2007).**

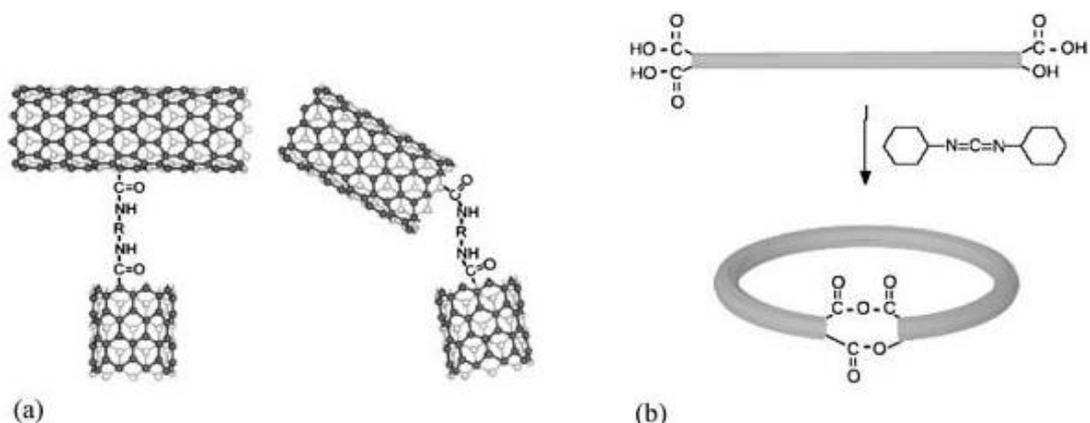
A oxidação de nanotubos de carbono é feita em altas temperaturas, acima de 700 °C em presença de ar atmosférico (DAI, 2006), ou em temperatura ambiente, em fase líquida utilizando ácidos e sonicação (SILVA, 2014). Pode ser realizada em fase gasosa ou líquida, sendo os gases utilizados como agentes oxidantes na primeira  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou  $\text{ClO}_2$  e as soluções de fortes agentes oxidantes usados na segunda de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  ou misturas entre eles. A oxidação de NTCs em fase líquida é mais eficiente que em fase gasosa, pois proporciona melhor abertura das extremidades hemisféricas dos nanotubos e purificação. As reações de oxidação geram vários grupos funcionais nas extremidades e nos defeitos formados nas estruturas de carbono, principalmente  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{C}=\text{O}$  e alguns grupos sulfurados. A abertura dos nanotubos pode ser uma etapa preliminar ao preenchimento dos mesmos com materiais de interesse, como nanopartículas de óxidos metálicos. A oxidação de MWNTs também resulta em folhas de grafeno e nanotubos mais finos, além dos grupos funcionais (DAI, 2006).

O acoplamento de moléculas pequenas ou macromoléculas a NTCs é feito pela reação das moléculas de interesse com os grupos carboxila ou hidroxila formados nas paredes e extremidades após a oxidação. Essa etapa aumenta a dispersão dos NTCs em solventes orgânicos e água e permite a purificação por cromatografia. A reação de acoplamento mais comum é a amidação, na qual ligações amida são formadas entre os NTCs oxidados e os grupos amina de moléculas, geralmente polímeros, com  $\text{SOCl}_2$  como catalisador, conforme exemplo mostrado na figura 3 (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).



**Figura 3. Oxidação de NTCs em solução ácida com posterior funcionalização com aminas e  $\text{SOCl}_2$  como catalisador (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).**

O estabelecimento de ligações covalentes também pode ser feito entre nanotubos funcionalizados, tanto entre duas extremidades quanto entre uma extremidade e uma parede lateral de nanotubos diferentes e também entre duas extremidades de um mesmo tubo, formando um anel, como mostrado na figura 4 (DAI, 2006).



**Figura 4. Ligações covalentes (a) entre dois nanotubos e (b) entre duas extremidades de um mesmo nanotubo (Modificado de DAI, 2006).**

O envolvimento físico não implica o estabelecimento de ligações covalentes entre o nanotubo e a molécula, mas a interação os elétrons  $\pi$  do nanotubo e da molécula (DAI, 2006). Nesse tipo de funcionalização, as moléculas que recobrem os nanotubos são geralmente surfactantes, biomacromoléculas ou polímeros conjugados que contêm grupos aromáticos (SAHOO et al., 2010). A principal vantagem dessa funcionalização é a conservação da estrutura eletrônica nos nanotubos, visto que não há ruptura da estrutura conjugada de carbonos  $sp^2$ , e eficiente quebra dos aglomerados de NTCs (DAI, 2006). A deposição eletroquímica é um método de funcionalização usado principalmente para inserir nanopartículas de metais nobres, como prata, ouro, platina e paládio em NTCs. A disposição das nanopartículas pode ser determinada pelo potencial ou tempo de deposição e pela natureza do substrato (DAI, 2006).

### **2.3. Nanocompósitos poliméricos**

De acordo com Smith e Hashemi (2010), não existe uma definição unânime para compósitos, porém podem ser compreendidos como os materiais formados por uma mistura ou combinação de dois ou mais micro ou macro constituintes que diferem na forma e na composição química e que, em sua essência, são insolúveis uns nos outros. A importância desses materiais está no fato de se obter um material com propriedades superiores aos componentes separados. Existem diversas possibilidades de materiais compósitos, como os plásticos reforçados por fibras, aço, concreto, asfalto, madeira, ligas poliméricas, dentre outros (SMITH; HASHEMI, 2012).

Nanotubos de carbono e cadeias poliméricas possuem características semelhantes quanto à estrutura de ligações covalentes, dimensão e flexibilidade mecânica, o que torna a formação de compósitos entre eles mais atraente que outros materiais (AJAYAN; TOUR, 2007). Em compósitos NTC/polímero, propriedades dos polímeros são alteradas favoravelmente às aplicações desejadas, como força elástica, módulo de elasticidade, dureza, temperatura de transição vítrea, condutividade térmica e elétrica, resistência a solventes e propriedades ópticas (SAHOO et al., 2010).

Ajayan e colaboradores foram os primeiros a reportar a produção de nanocompósitos poliméricos com nanotubos (AJAYAN et al., 1994, apud

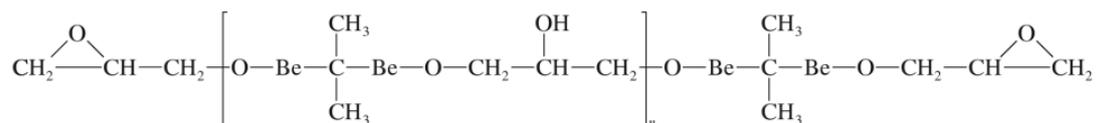
SAHOO et al., 2010). A partir de então, diversos artigos e patentes descreveram a produção de compósitos de NTCs em matrizes poliméricas, principalmente termoplásticos, resinas termorrígidas, polímeros líquidos cristalinos, solúveis em água e conjugados, entre outros (SAHOO et al., 2010).

O maior desafio na produção de compósitos poliméricos com NTCs é dispersá-los na matriz do polímero, visto que tendem a formar aglomerados devido a forças de Van der Waals (SAHOO et al., 2010). Vigorosa agitação mecânica e funcionalização dos NTCs auxiliam a obtenção de compósitos de melhor dispersão, porém podem causar danos na estrutura dos NTCs e comprometer suas propriedades. Uma vez dispersos, os nanocompósitos apresentam características mecânicas, elétricas e térmicas interessantes para aplicações industriais (AJAYAN; TOUR, 2007).

Atualmente, diversos métodos de produção de compósitos de NTC/polímero são utilizados para a obtenção de sistemas dispersos, como mistura de solução, mistura por fusão (*melt mixing*, em inglês) e polimerização *in-situ*. No primeiro método, NTCs e polímero são colocados em um solvente apropriado e misturados por sonicação. O nanocompósito é formado por precipitação ou pela evaporação do solvente. O segundo método consiste na mistura dos NTCs e do polímero, solubilizado em um solvente, em temperaturas acima do ponto de fusão e aplicação de força de cisalhamento. Esse procedimento é especialmente útil para polímeros termoplásticos semicristalinos, mas apresenta pior dispersão dos nanotubos, quando comparado à mistura de solução. Na polimerização *in-situ*, NTCs são dispersos em solução de monômeros, com posterior polimerização. Esse método é utilizado para polímeros insolúveis ou termicamente instáveis e para concentrações maiores de nanotubos (SAHOO, et al., 2010). A principal vantagem sobre os outros métodos é a melhor homogeneização e dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, devido ao tamanho reduzido dos monômeros em relação às cadeias poliméricas (SPITALSKY et al., 2010).

### 2.3.1. Nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono

As resinas epóxi são caracterizadas por conterem dois ou mais grupos epóxi por molécula. A figura 5 mostra a estrutura química mais comum para as resinas epóxi comerciais, onde *Be* representa um anel aromático e *n* o número de repetições, ou grau de polimerização. As resinas são líquidas quando  $n < 1$  e sólidas quando  $n \geq 2$  (SMITH; HASHEMI, 2012) e geralmente apresentam *n* entre 0,03 e 10 (SILVA, 2014).



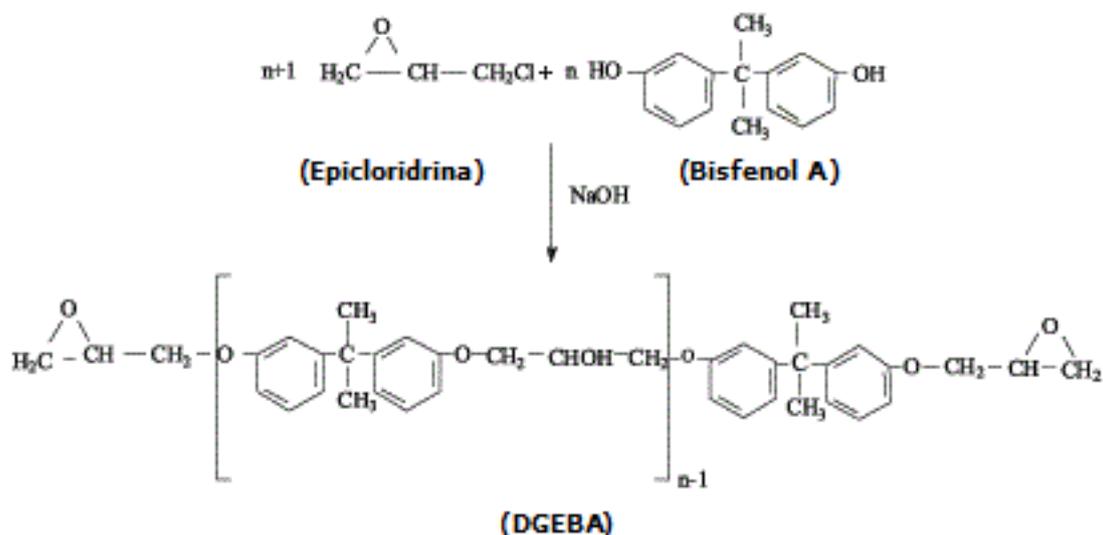
**Figura 5. Estrutura química geral de resina epóxi comercial (SMITH; HASHEMI, 2012).**

Dentre diversos polímeros utilizados na produção de compósitos, a resina epóxi é a mais empregada em aplicações militares e aeroespaciais, principalmente devido à resistência a altas temperaturas, boa resistência química e à corrosão, alta resistência à tração, alta adesão a vários substratos, baixa retração durante a cura e baixa toxicidade (DAI, 2006).

A produção de resinas epóxi geralmente envolve a base epóxi, agentes de cura e modificadores. Como base, são utilizados principalmente glicidil éteres fenólicos, glicidil aminas aromáticas ou cicloalifáticas (DAI, 2006). Os anéis dos grupos epóxi dos monômeros, quando abertos, podem reagir com aminas, fenóis, mercaptanas, isocianatos e ácidos, consistindo o processo de cura. Caso o agente de cura possua funcionalidade maior que dois, ocorre a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que desencadeiam um processo repetitivo de abertura do anel do grupo epóxi, originando um polímero termorrígido com cadeia ramificada de massa molar infinita (SILVA, 2014). Os agentes de cura, ou endurecedores, mais utilizados são aminas, derivados de aminas e anidridos. Os modificadores são empregados na produção de resinas epóxi para melhorar propriedades como resistência, flexibilidade e solubilidade ou para produzir cor e catalisar reações específicas, por exemplo. Diversos compostos podem ser utilizados como modificadores, desde pigmentos a diluentes (DAI, 2006).

Cerca de 90 % de toda resina epóxi comercial é produzida pela reação entre bisfenol A (2,2-bis-4-hidroxifenil propano) e epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi

propano) na presença de hidróxido de sódio, conforme mostrado na figura 6 (SILVA, 2014).



**Figura 6. Reação de epoxidação (SILVA, 2014).**

As aminas são os agentes de cura mais utilizados para resinas epoxídicas, podendo ser primárias, secundárias ou terciárias, alifáticas ou aromáticas. As aminas alifáticas são utilizadas em processos de cura em baixas temperaturas, por serem mais reativas, enquanto as aromáticas são empregadas quando temperaturas mais elevadas são necessárias. Resinas epóxi do tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) produzidas com aminas alifáticas como agente de cura vêm sendo muito utilizadas em aplicações industriais devido ao baixo custo, facilidade de processamento e boa fluidez (SILVA, 2014).

Diversos modificadores químicos podem ser utilizados em sistemas epoxídicos para melhorar a resistência, como copolímeros ou diluentes reativos. Os diluentes não reativos são preferidos quando os sistemas requerem alto desempenho e altas temperaturas, pois os copolímeros são rígidos e apresentam baixas temperaturas de transição vítrea, enquanto os diluentes reativos possuem baixa viscosidade, o que facilita a dispersão de carga na resina e a flexibilidade do sistema, relacionada à capacidade de absorção de impacto. Os diluentes reativos mais utilizados são o n-butil glicidiléter, o fenil diglicidiléter, o poliéter polioliol e o dipropelenoglicol diglicidil éter (SILVA, 2014).

As resinas do tipo epóxi são as mais utilizadas na elaboração de compósitos estruturais devido às propriedades mecânicas já citadas. Quando combinadas com quantidades mínimas de NTCs, os compósitos de resinas epoxídicas podem apresentar valores mais elevados de temperatura de transição vítrea, melhor resistência mecânica, aumento do módulo de elasticidade e resistência ao impacto (SILVA, 2014). Além das propriedades mecânicas e térmicas, a adição de NTCs às resinas conferem ao sistema propriedades elétricas não existentes no polímero puro. Esse conjunto de propriedades geraram interesse principalmente nas indústrias militares e aeroespaciais, que vêm utilizando nanocompósitos de epóxi/NTCs na cobertura de estruturas, na substituição de partes plásticas e metálicas em armamentos e aeronaves, na construção de sensores e radares, como antichamas, dentre outras aplicações (DAI, 2006).

A produção de nanocompósitos de resina epóxi/NTCs (DGEBA/NTC) pode ser realizada por diferentes métodos, desde extrusão à modelagem (DAI, 2006), passando pela etapa de mistura dos componentes sob agitação e sonicação (SILVA, 2014). A dispersão homogênea dos NTCs na matriz polimérica é fundamental para garantir a formação de redes capazes de suportar deformações, transferências térmicas e condutividade elétrica. Esse fator é crítico no preparo de nanocompósitos, pois os NTCs tendem a se aglomerar devido às fortes interações de van der Waals entre eles. A avaliação da dispersão dos NTCs pode ser feita por diversas técnicas, como microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura ou microscopia de varredura por sonda (YUE et al, 2014).

## **2.4. Microscopia de Varredura por Sonda**

O principal marco no avanço da Nanotecnologia ocorreu em 1981 com a invenção do microscópio de varredura por tunelamento (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) por Gerd Binnig e Christopher Rohrer na sede da *International Business Machines* (IBM) em Zurique. O STM foi o primeiro instrumento capaz de obter imagens reais de superfícies com resolução atômica. Essa descoberta rendeu aos seus inventores o prêmio Nobel em Física em 1986, juntamente com o inventor do microscópio eletrônico, Ernst Ruska (DAI, 2006).

Com o uso do STM como ferramenta de manipulação atômica, um grupo de pesquisadores da IBM escreveu as letras da companhia utilizando 35 átomos de Xenônio em abril de 1990, impulsionando a discussão sobre manipulação atômica para construção de nanoestruturas e o desenvolvimento de novas microscopias “às cegas”, ou seja, sem formação de imagens ópticas (DAI, 2006).

As microscopias de varredura por sonda são uma família de microscopias que utilizam uma sonda fina para varrer a superfície de uma amostra e obter imagens superficiais baseadas em interações ponta-amostra. As formas mais comuns de SPM são STM e AFM, mas inúmeras outras microscopias foram desenvolvidas e são amplamente utilizadas, como EFM, MFM (Microscopia de Força Magnética, do inglês *Magnetic Force Microscopy*), LFM (microscopia de força lateral, do inglês *Lateral Force Microscopy*), entre outras (BRUKER, 2011).

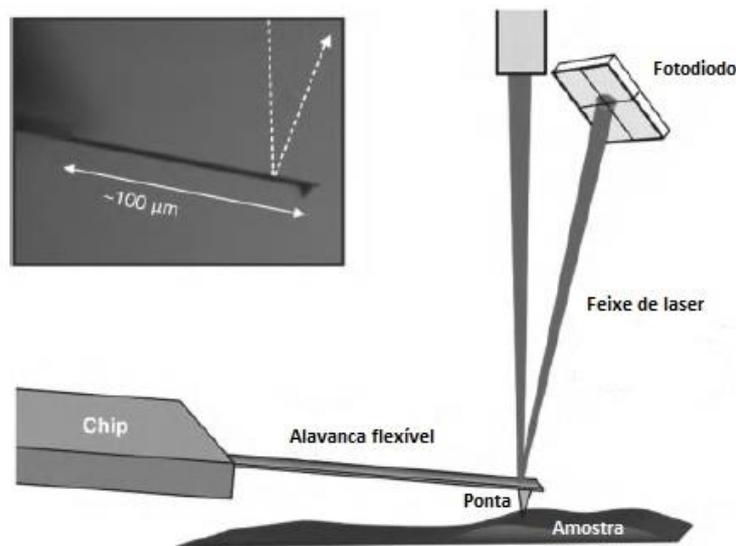
A principal vantagem da SPM sobre os outros tipos de microscopias é a resolução vertical, ou seja, formação de imagens em três dimensões, o que permite a observação de detalhes da superfície, dimensionamento de nanomateriais e nanopartículas, rugosidade e funcionalidade dos materiais (ZANETTE, 1997). Além disso, a SPM não requer preparo da amostra, desde que não haja grandes variações na topografia, é uma técnica não destrutiva e com menor custo quando comparada a outras microscopias de varredura (HAUSTAG, 2012).

#### 2.4.1. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica é um tipo de microscopia de varredura por sonda desenvolvida por Binnig, Quate e Gerber em 1986, a partir da STM (DAI, 2006). Enquanto a STM é capaz de analisar somente amostras sólidas condutoras, a AFM forma imagens de amostras de todos os tipos de materiais, independente de opacidade e condutividade, em meios gasosos, líquidos, sólidos ou sob vácuo (HAUSTAD, 2012).

O princípio analítico do AFM é baseado na interação ponta-amostra, seja repulsão ou atração, e um controle de *feedback*, que responde às mudanças no sistema. Uma ponta fina, ao fim de uma alavanca relativamente flexível, se aproxima ou afasta de uma amostra, dependendo das interações de

força atômica. Este movimento é detectado por um feixe de laser, que incide na parte posterior da alavanca, e reflete em um sistema de fotodiodos. O fotodetector envia sinais para um ciclo de realimentação que mantém a deflexão ou a amplitude de oscilação da alavanca constante. A varredura ocorre por meio do movimento de um *scanner* piezoelétrico, que move a amostra nas direções X, Y e Z (ASYLUM RESEARCH, 2008). A figura 7 mostra o esquema dos componentes principais de um microscópio de força atômica.

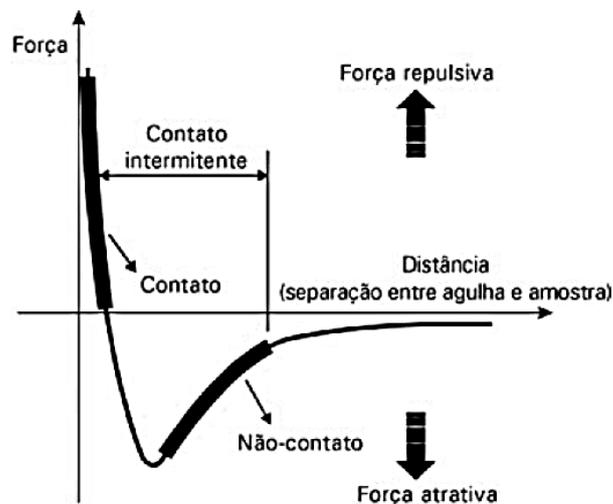


**Figura 7. Esquema com os principais componentes do AFM. Adaptado de Haugstad (2012).**

Existem três modos de varredura que proporcionam diferentes interações entre a ponta e a amostra no AFM: contato, não-contato e contato intermitente (ou *tapping*, em inglês). No modo contato, a ponta varre a amostra em contato contínuo e a deflexão da sonda é mantida constante pela variação da posição dos piezos, que fornece a imagem topográfica da superfície. No modo não-contato, a alavanca oscila em frequência ligeiramente acima de sua frequência de ressonância. A amplitude da sonda varia de acordo com a aproximação (pontos altos) e distanciamento da amostra (pontos baixos), devido a interações de Van der Waals. Os piezos se movimentam para manter a amplitude constante e as distâncias percorridas no eixo Z fornecem as informações sobre a topografia da amostra. No modo *tapping*, a frequência de oscilação da alavanca é ligeiramente inferior à frequência de ressonância e permite que a ponta

entre em contato com a superfície no ponto mais baixo da trajetória. A obtenção da imagem topográfica ocorre pelo registro da movimentação dos piezos para manter a amplitude de oscilação constante (BRUKER, 2011).

A figura 8 mostra a relação entre força e distância entre a ponta e a superfície da amostra nos três modos de operação do AFM. O gráfico resultante é chamado de "curva de força" e fornece informações importantes sobre o material, como a força de adesão, elasticidade e fricção (HERMANN JR et al, 1999).



**Figura 8. Curva de força versus distância entre amostra e sonda (HERMANN JR et al, 1999).**

A microscopia de força atômica é principalmente um meio de se descobrir a topografia de uma amostra. A partir dos dados de altura, pela variação da força atômica entre amostra e sonda, é possível medir distâncias pico-vale, computar desvios padronizados na altura, compilar a distribuição de alturas e inclinações de uma amostra e identificar componentes periódicos em uma superfície, formar imagens em 3D de amostras, além de outras características. Essas medidas topográficas são importantes em diversas análises, como na microeletrônica, pela espessura de camadas ou tamanhos de partículas, na tribologia, para medir a fricção e desgaste de amostras, na cobertura polimérica de drogas, em dispositivos médicos intracorporais e outras aplicações que envolvem o conhecimento da superfície e formato de um componente (HAUSTAD, 2012).

A alta precisão das medidas obtidas por AFM permite que estruturas atômicas cristalinas e camadas sejam identificadas, fator importante na

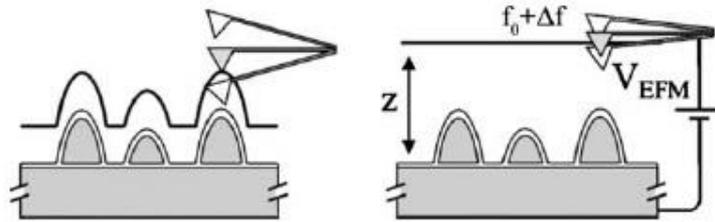
caracterização de nanotubos de carbono. Além de se conhecer as medidas topográficas com exatidão (comprimento, altura, espessura, textura, etc), também é possível diferenciar regiões de uma amostra, cujos componentes ou organizações estruturais são diferentes. Essa diferenciação geralmente é feita pela imagem de fase. A "fase" é o lapso entre o sinal senoidal gerado no *shake piezo* (piezo que fica na base da alavanca, responsável pela vibração da sonda) e o movimento aproximadamente senoidal na ponta, no lado oposto da alavanca. Além dessa diferença intrínseca ao sistema, o lapso da fase também é resultado da interação entre a ponta e a superfície da amostra e varia de acordo com o material varrido pela sonda, independentemente das características topográficas. Ou seja, uma amostra pode gerar uma imagem topográfica com apenas uma região, enquanto a imagem de fase pode apresentar diferentes regiões (HAUGSTAD, 2012). Essa informação é de extrema importância na caracterização de materiais constituídos por mais de um componente, como os nanocompósitos.

#### 2.4.2. Microscopia de Força Elétrica

A microscopia de força elétrica é uma técnica baseada na AFM que detecta gradientes de forças eletrostáticas da superfície e sub-superfície de uma amostra (CADENA et al, 2013). Essa técnica é capaz de detectar gradientes de força menores que  $10^{-5} \text{ N m}^{-1}$  para alavancas com constante de mola de poucos  $\text{N m}^{-1}$  e frequência de ressonância entre 100 e 400 kHz, o que permite a observação de cargas singulares em superfícies em temperatura ambiente e pressão atmosférica (BHUSHAN, 2010).

Apesar de apresentar boa resolução elétrica, a EFM fornece imagens topográficas com resolução inferior à AFM, pois as forças eletrostáticas precisam ser diferenciadas das forças repulsivas e capilares, quando a ponta entra em contato com a superfície da amostra. Além disso, as sondas de EFM são recobertas por filmes condutores, o que aumenta o diâmetro da ponta e reduz a resolução de estruturas menores. Para minimizar a influência das interações de Van der Waals sobre a imagem topográfica, a sonda é elevada em poucos nanômetros sobre a superfície para as medidas de força eletrostática e retorna à posição original para as medidas

topográficas (BHUSHAN, 2010). A figura 9 ilustra a dinâmica dessas medidas no EFM.



**Figura 9. Esquema para medidas topográficas (à esquerda) e eletrostáticas (à direita) pelo EFM, onde  $Z$  é a distância que a sonda é elevada,  $f_0$  a frequência de ressonância,  $\Delta f$  a variação da frequência natural e  $V_{EFM}$  o potencial aplicado à sonda. Adaptado de Bhushan (2010).**

A microscopia de força elétrica é capaz de produzir imagens de contraste em alta resolução de nanotubos de carbono na superfície e sub-superfície de compósitos em condições ambientais, fornecendo informações qualitativas da dispersão dos NTCs na matriz poliméricas, além da imagem topográfica. Porém, sua limitação em relação à AFM é o maior tempo de varredura, necessário para fornecer imagens topográficas e eletrostáticas simultaneamente, com melhor resolução (CADENA et al., 2013).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Material em estudo

Os nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizados para a identificação de nanotubos no presente trabalho foram produzidos pelo Grupo de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da UFMG, segundo metodologia descrita por Silva (2014).

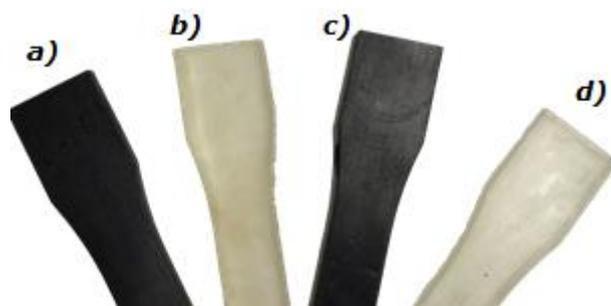
No preparo dos sistemas, foram utilizados MWNT produzidos pela empresa CNT Co. LTD, marca C<sub>tube</sub> 100, cujo diâmetro externo médio está entre 10 e 40 nm e comprimento entre 1 e 25  $\mu\text{m}$ , de acordo com dados fornecidos pelo fabricante. Para o preparo da matriz, foi utilizada a resina epóxi líquida DER 331 (a base de diglicidil éter de bisfenol A), com o agente de cura DEH 24 (a base de trietilenotetramina) e o diluente reativo DER 736 (a base de dipropilenoglicol diglicidil éter), todos adquiridos da DOW Química (SILVA, 2014).

Para preparação dos nanocompósitos, os nanotubos de carbono foram primeiramente oxidados (MWNT-COOH) e posteriormente funcionalizados com o grupo TETA (trietilenotetramina) (MWNT-COTETA). Após essa etapa, os nanotubos funcionalizados foram dispersos na matriz epoxídica em concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 % em massa e enformados. Os procedimentos foram adaptados a partir dos trabalhos de Silva et al. (2012) e Silva (2014) para redução de bolhas. Ao todo, foram separadas doze amostras no formato de corpos de prova e duas amostras de nanotubos para caracterização, relacionadas na tabela 1. A figura 10 mostra algumas amostras analisadas.

**Tabela 1. Nomenclatura e descrição das amostras caracterizadas por SPM.**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Descrição da amostra</b>
<b>MWNT-COOH 0,1 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 0,1 % em massa.
<b>MWNT-COOH 0,5 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 0,5 % em massa.
<b>MWNT-COOH 1,0 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 1,0 % em massa.
<b>MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 0,1 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.
<b>MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 0,5 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.
<b>MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados na concentração de 1,0 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.
<b>MWNT-COTETA 0,1 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 0,1 % em massa.
<b>MWNT-COTETA 0,5 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 0,5 % em massa.
<b>MWNT-COTETA 1,0 %</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 1,0 % em massa.
<b>MWNT-COTETA 0,1 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 0,1 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.

<b>MWNT-COTETA 0,5 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 0,5 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.
<b>MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER</b>	Nanocompósito de resina epóxi e nanotubos de carbono oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, na concentração de 1,0 % em massa, com adição de 5 % em massa de diluente reativo DER 736.
<b>MWNT Puro</b>	Nanotubo de carbono utilizado como material de partida.
<b>MWNT-COTETA</b>	Nanotubo de carbono oxidado e funcionalizado com o grupo TETA utilizado na produção dos nanocompósitos.
<b>DGEBA Pura</b>	Resina epoxídica produzida e utilizada como material de partida na produção dos nanocompósitos.
<b>DGEBA + 5 % DER</b>	Resina epoxídica com adição de 5 % em massa da diluente reativo DER 736, utilizada como material de partida na produção dos nanocompósitos.



**Figura 10. Corpos de prova de nanocompósitos de DGEBA/NTC oxidados e funcionalizados (mais escuras, mostradas em a e c) e de resina do tipo epóxi pura e com diluente (mais claras, mostradas em b e d).**

### **3.2. Corte das amostras**

As amostras foram recebidas em formatos de corpos de prova recentemente preparados. Para garantir que a superfície dos nanotubos estivesse exposta para a formação de imagem no SPM e que a amostra não apresentasse grandes variações de topografia, procedeu-se o corte das amostras. Primeiramente, uma parte do corpo de prova foi cortada manualmente, e, posteriormente, cortada em ultramicrótomo da marca Leica®, modelo EM UC6, mostrado na figura 11, com faca de diamante Pelco®, com comprimento de 4 mm e ângulo de inclinação de 35°. A espessura do corte foi de 100 nm e a velocidade de 1 mm s<sup>-1</sup>. O corte das amostras foi realizado pelo laboratório de preparo de amostra do Centro de

Microscopia da UFMG (CM-UFMG). A figura 12 mostra um exemplo de amostra de nanocompósito após as duas etapas de corte, em suporte metálico para SPM.



**Figura 11. Ultramicrótopo Leica® EM UC6 do CM-UFMG.**



**Figura 12. a) Amostra de nanocompósito DGEBA/NTC, b) após o corte manual e c) após o corte em ultramicrótopo, em suporte condutor para SPM.**

As amostras de NTCs puro, oxidado e funcionalizado foram preparadas por dispersão em solvente orgânico e deposição em substrato de sílica, com posterior evaporação do solvente. O preparo também foi realizado pelo laboratório de preparo de amostras do CM-UFMG.

### **3.3. Caracterização dos nanocompósitos**

A caracterização superficial dos nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono e dos nanotubos utilizados no preparo foi feita pelas técnicas de microscopia de varredura por sonda: AFM e EFM. Todas as microscopias foram realizadas no laboratório ME13, na infraestrutura do CM-UFMG.

O microscópio utilizado em todas as análises foi o MFP3D, da marca Asylum Research®, mostrado na figura 13, com sondas da mesma marca. As

imagens foram obtidas e tratadas pelo software MFP3D 14.00.47 – IGOR Pro 6.34A.



**Figura 13. SPM do laboratório ME13 do CM-UFMG em caixa de proteção acústica, mesa antivibratória e microscópio óptico.**

Para obtenção de imagens de AFM, as sondas utilizadas foram do tipo AC240TS, com alavanca de silício, com cobertura de Al (100) e ponta de silício sem cobertura, frequência de ressonância de 70 (50-90) KHz e constante de mola de 2 (0,5-4,4) N m<sup>-1</sup>. O modo de operação foi o contato intermitente. Para as imagens de EFM, as sondas utilizadas foram do tipo AC240TM, com alavanca de silicone com cobertura de Al (100) e ponta de silicone com cobertura de Ti/Pt (5/95), frequência de ressonância de 70 (45-95) KHz e constante de mola de 2 (0,5-4,4) N m<sup>-1</sup>. O potencial aplicado à sonda foi de 3,0 V e a distância que a sonda foi elevada para as medidas de contraste de fase do EFM foi de 50 nm. A maioria das imagens topográficas foram obtidas simultaneamente às imagens de contraste de fase no EFM.

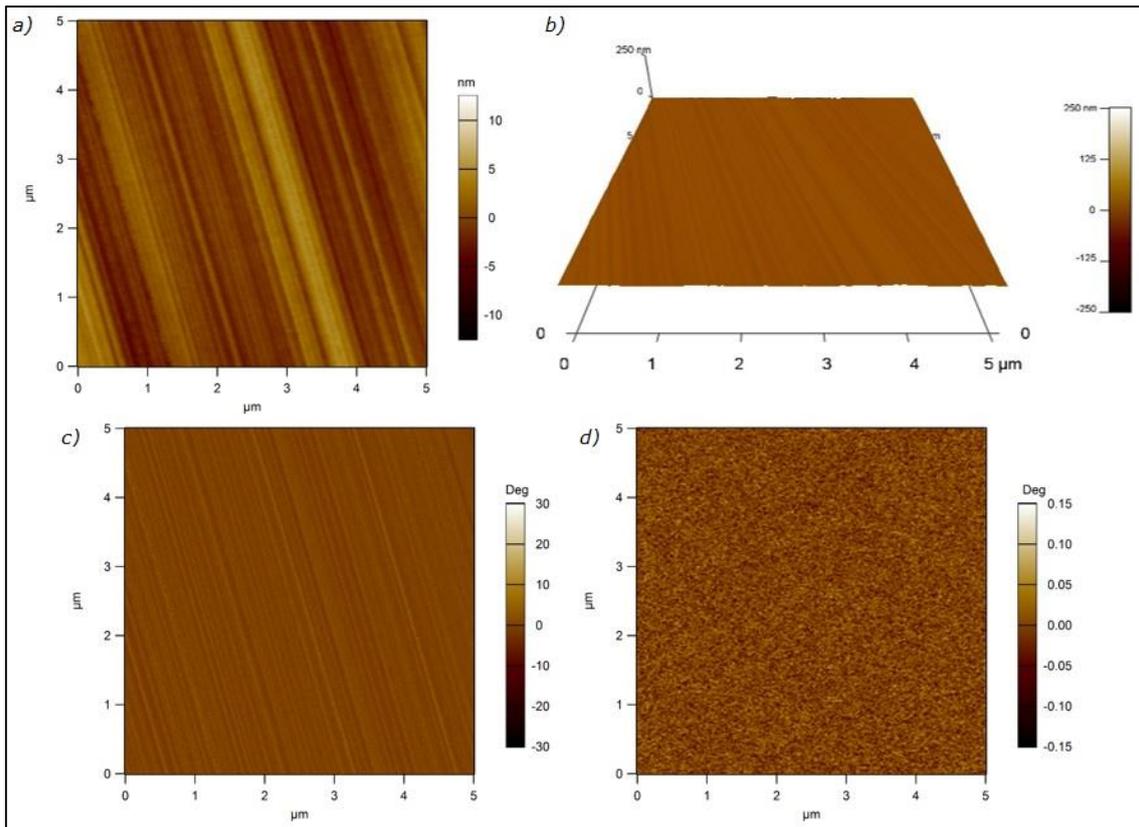
As amostras foram colocadas em porta-amostra metálico, mostrado na figura 12 (página 20). O porta-amostra deve ser condutor para descarregar a superfície da amostra ao longo da obtenção da imagem de EFM. Todas as imagens foram obtidas em meio com ar atmosférico.

Para comparação, a amostra MWNT-COTETA 0,5 % foi analisada também por TEM. O microscópio utilizado foi o Tecnai G2-12 SpiritBiotwin FEI 120 kV. Para tal, uma lamínula de corte da amostra do nanocompósito, cortada em ultramicrótomo para análise em SPM, foi depositada em uma grade de cobre recoberta com filme fino de carbono.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

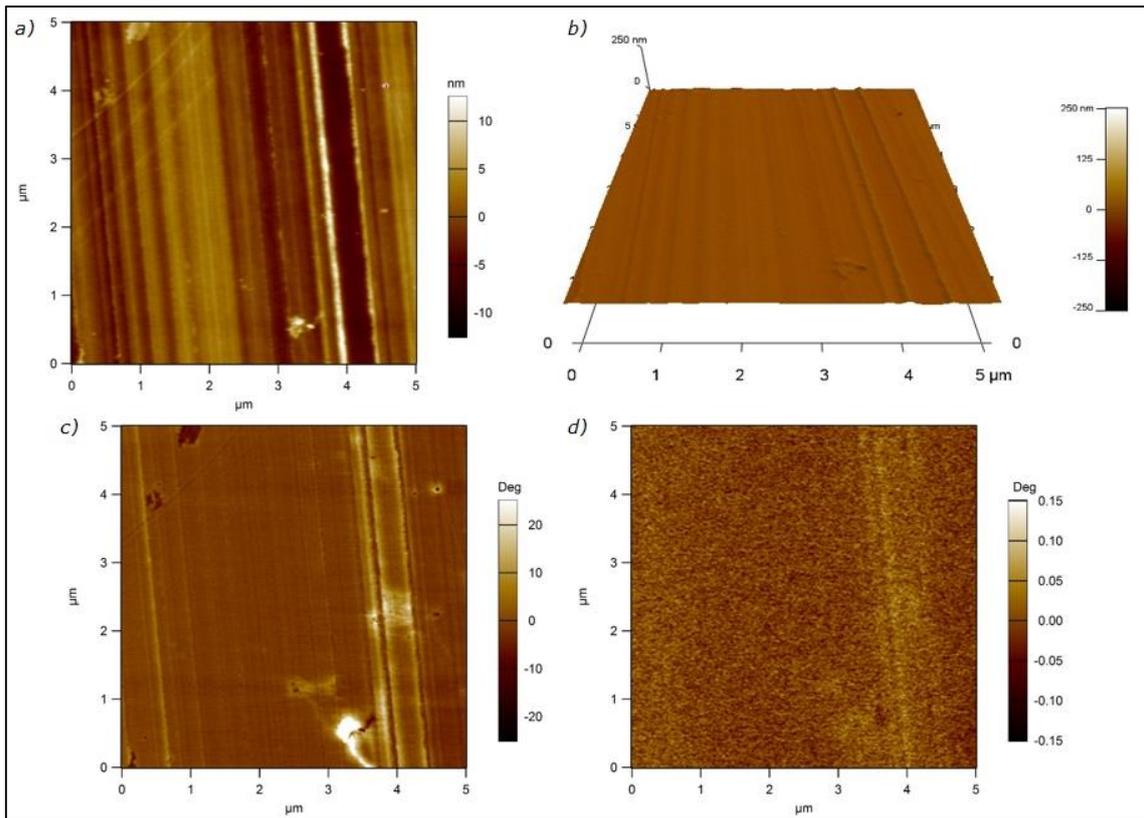
### **4.1. Materiais de Partida**

O corpo de prova de resina epóxi DGEBA Pura foi analisado por SPM, gerando as imagens topográfica em 2D e 3D, de fase e de contraste de fase mostradas na figura 14. A rugosidade média fornecida para este material pelo software de análise foi de 1,717 nm. Como pode ser observado na figura 14, há marcas da faca de diamante do ultramicrótomo na superfície da amostra. Essas marcas são responsáveis pela rugosidade da superfície, que deve ser mínima para não interferir na percepção de partículas. Como não foi possível evitar o aparecimento das marcas, esse valor de rugosidade será a base de comparação para os nanocompósitos. Outros tipos de cortes poderiam expor uma superfície mais lisa, como o Feixe de íon Focalizado (FIB, do inglês *Focused Ion Beam*), porém é uma técnica cara e demorada, o que torna inviável sua utilização para um número grande de amostras. A ausência de contraste de fase no EFM (Figura 14d) comprova que a resina utilizada não é condutora. Assim, as imagens de EFM dos nanocompósitos deverão apresentar contraste de fase no EFM que auxiliarão na identificação dos NTCs na superfície, mesmo que a imagem topográfica não esteja com boa resolução.

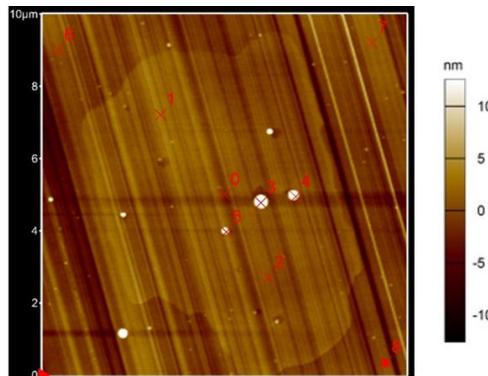


**Figura 14. Imagem topográfica da amostra de DGEBA em a) 2D e b) 3D, c) imagem de fase e d) contraste de fase no EFM.**

Assim como a DGEBA Pura, a amostra de resina epóxi com diluente "DGEBA + 5 % DER" também foi analisada para obtenção de imagens topográficas e de fase, conforme mostrado na figura 15. A rugosidade média da superfície foi de 2,766 nm, cerca de 1 nm acima da amostra de resina pura. Como pode ser observado na figura 15, a superfície da amostra apresentou pontos mais altos e que diferenciavam na imagem de fase e no contraste de fase no EFM, responsáveis pela maior rugosidade da superfície. O contraste no EFM é observado devido à interferência de forças de van der Waals entre a sonda e a superfície mais alta da amostra. Esses pontos também foram observados em outras varreduras, de diferentes tamanhos e áreas da superfície. A fim de verificar se os pontos eram compostos por material diferente do restante da amostra, foram escolhidos nove pontos, mostrados na figura 16 para construção de curvas de força, sendo três pontos dentro de uma área delimitada (mostrada na figura 16), três pontos em "esferas" e os três restantes fora da área. A força e distância iniciais para a construção das curvas foram de 100 nN e 1,00  $\mu\text{m}$ , respectivamente, e a velocidade de aproximação de 1,00  $\mu\text{m s}^{-1}$ .

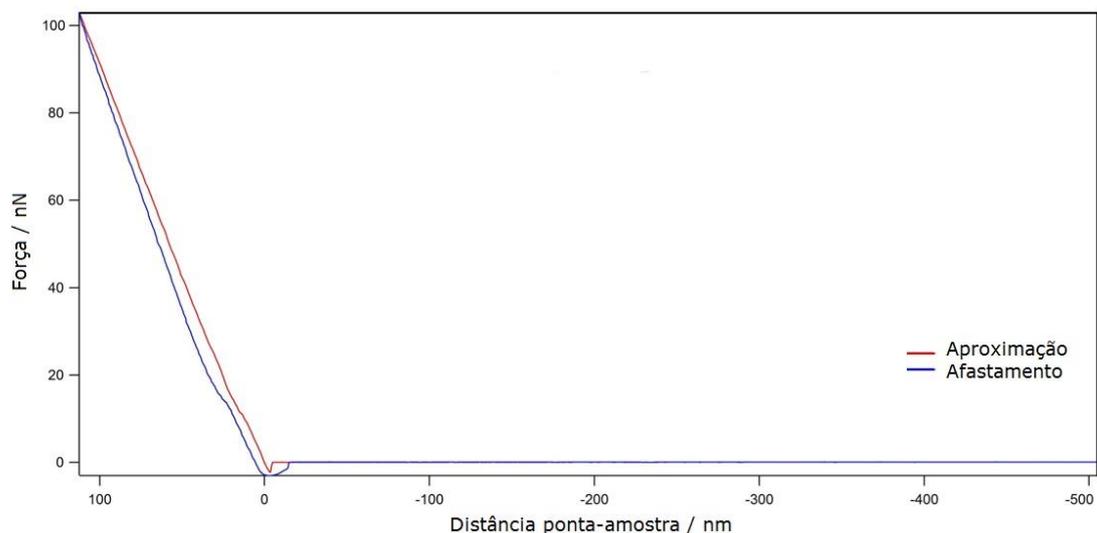


**Figura 15. Imagem topográfica da amostra de DGEBA + 5 % DER em a) 2D e b) 3D, c) imagem de fase e d) contraste de fase no EFM.**



**Figura 16. Pontos enumerados da superfície da amostra escolhidos para a construção de curvas de força.**

A figura 17 mostra como exemplo a curva de força correspondente ao ponto 0 e a tabela 2 relaciona as forças de adesão encontradas para os nove pontos. A força de adesão de um material à sonda é o ponto mais negativo na curva de força no movimento de afastamento da sonda em relação à amostra e corresponde à força máxima entre a amostra e a sonda em contato antes que ocorra a separação.



**Figura 17. Exemplo de curva de força obtida para o ponto 0 mostrado na figura 16.**

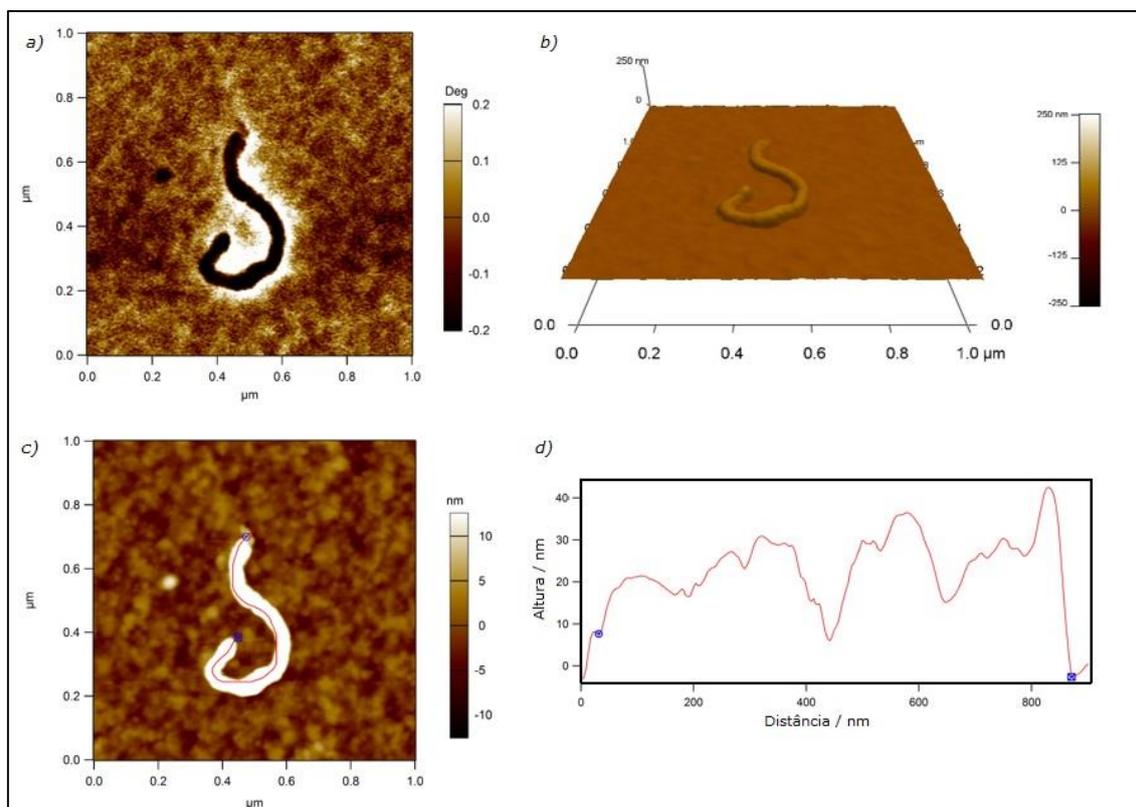
**Tabela 2. Valores de força de adesão para nove pontos da amostra DGEBA + 5 % DER.**

Ponto	Força de adesão / nN
<b>0</b>	-3,0
<b>1</b>	-3,1
<b>2</b>	-3,1
<b>3</b>	-2,8
<b>4</b>	-3,3
<b>5</b>	-2,9
<b>6</b>	-2,9
<b>7</b>	-2,9
<b>8</b>	-2,9

A média para os pontos 0, 1 e 2 é  $(-3,07 \pm 0,06)$  nN, para os pontos 3, 4 e 5 é  $(-2,9 \pm 0,3)$  nN e para os pontos 6, 7 e 8 é  $(-2,9 \pm 0,0)$  nN. Aplicando o teste estatístico de análise de variância ANOVA de fator único, verificou-se que os valores são estatisticamente iguais para os três grupos, logo, não se pode afirmar que há diferença no material pelas medidas de força de adesão. Esse dado pode indicar que, apesar de diferenças nas imagens de fase, o diluente na amostra de resina está homogeneamente distribuído.

Amostras de nanotubos de carbono "MWNT Puro" e "MWNT-COTETA", foram caracterizados por SPM, com obtenção de informações topográficas, como

comprimento e diâmetro, além de imagens em 3D e de contraste de fase do EFM. A figura 18 mostra as imagens obtidas para o MWNT Puro.



**Figura 18. Imagens obtidas por SPM para amostra de MWNT Puro: a) contraste de fase do EFM, b) topografia em 3D, c) topografia em 2D com linha para medição do comprimento na d) seção.**

Os MWNT Puros apresentam forte contraste no EFM, pois a superfície condutora do nanotubo interagiu diretamente com a sonda, sem funcionalizações ou coberturas não condutoras. As imagens topográficas confirmam a ausência de moléculas e camadas de outros tipos de materiais na amostra.

Os comprimentos e diâmetros dos nanotubos de carbono foram medidos em cinco seções diferentes, como a mostrada na figura 18d, e os valores obtidos estão listados na tabela 3. Os diâmetros foram medidos na direção Z para evitar o erro devido ao diâmetro da ponta da sonda. A média dos comprimentos é  $(867 \pm 20)$  nm, valor pouco menor que a faixa entre 1 e 25 μm, fornecida pelo fabricante. A média dos diâmetros é  $(35 \pm 4)$  nm, valor dentro da faixa esperada de 10 a 40 nm, informada pelo fabricante.

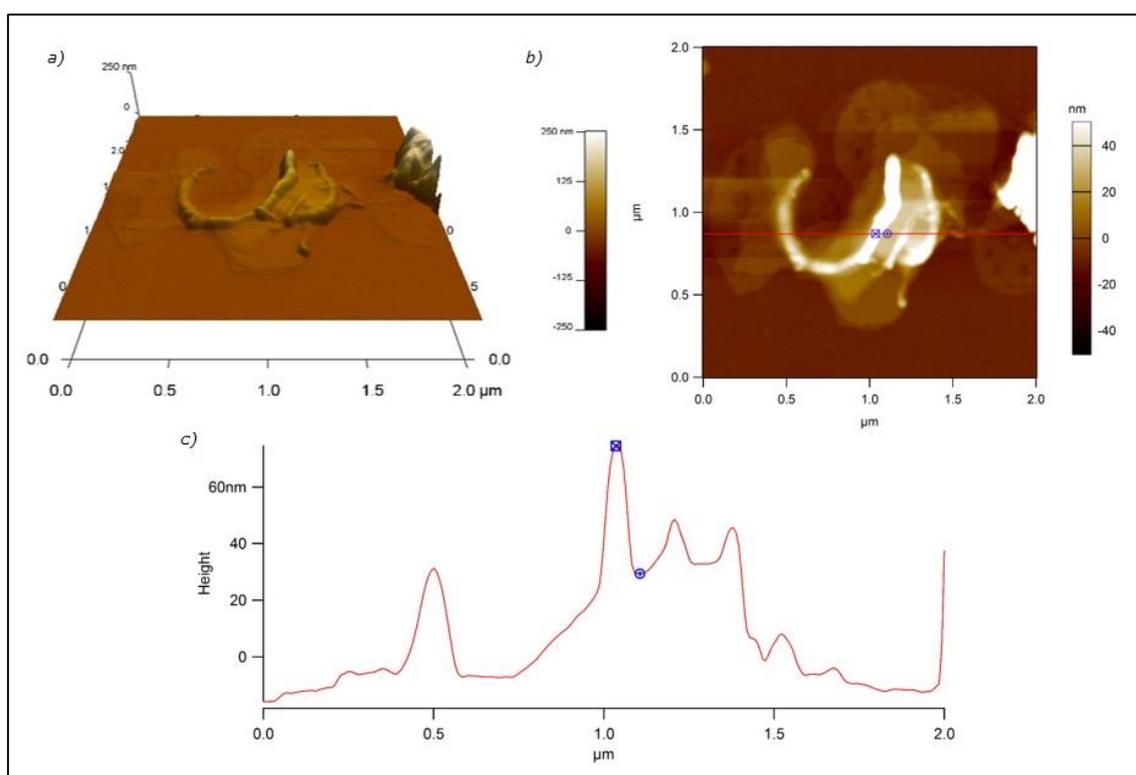
Os nanotubos de carbono podem ter se partido durante o processo de preparo para análise microscópica. Além disso, não é possível afirmar que a

produção dos nanocompósitos manteve ou não a integridade dos NTCs ou que a maioria dos NTCs apresentam comprimento próximo à média.

**Tabela 3. Comprimento e diâmetro dos NTCs em cinco seções diferentes.**

Seção	Comprimento / nm	Diâmetro / nm
<b>1</b>	860	32
<b>2</b>	916	29
<b>3</b>	840	39
<b>4</b>	868	37
<b>5</b>	853	36

O nanotubo oxidado e funcionalizado (MWNT-COTETA) também foi analisado por AFM para obtenção das dimensões e avaliação do aspecto topográfico. A figura 19 mostra os resultados obtidos para essa amostra.



**Figura 19. Imagens obtidas por AFM para amostra de MWNT-COTETA: a) topografia em 3D, b) topografia em 2D com linha para medição do diâmetro na c) seção.**

O diâmetro médio para os nanotubos funcionalizados com o grupo TETA foi de  $(45 \pm 5)$  nm, valor maior que o nanotubo puro. Esse acréscimo no diâmetro pode ser resultado da funcionalização ou por variação do diâmetro do nanotubo. Portanto, não é possível afirmar que o diâmetro dos

nanotubos funcionalizados difere dos nanotubos puros, principalmente considerando-se o desvio padrão das medidas. A amostra de MWNT-COTETA apresentou-se mais aglomerada que a de MWNT Puro, provavelmente porque a funcionalização provocou a formação de ligações inter cruzadas de nanotubos. No entanto, foi possível identificar diferenças entre os nanotubos antes e após a funcionalização pela microscopia de força atômica.

## 4.2. Nanocompósitos

As imagens de topografia das amostras de nanocompósitos, tanto em 2D quanto em 3D são mostradas nas figuras 20-31.

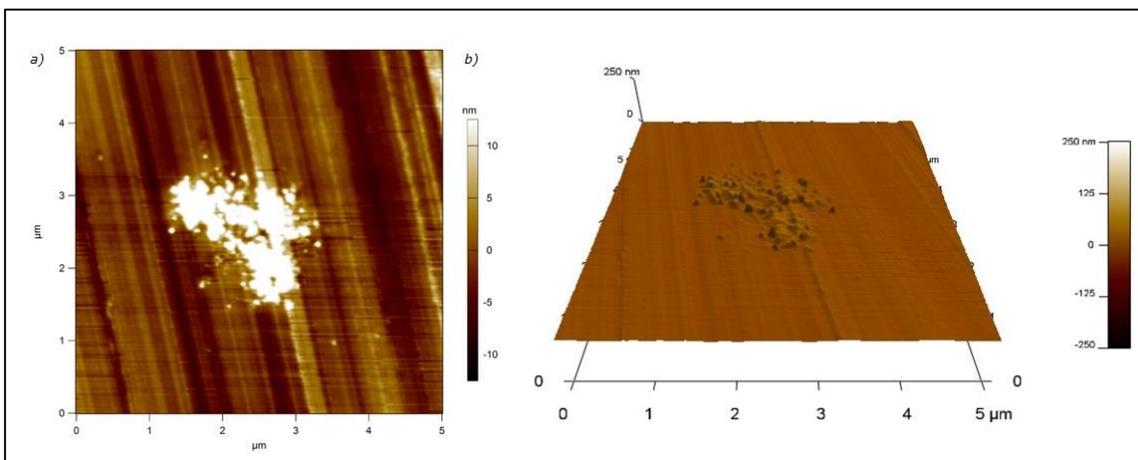


Figura 20. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,1 %.

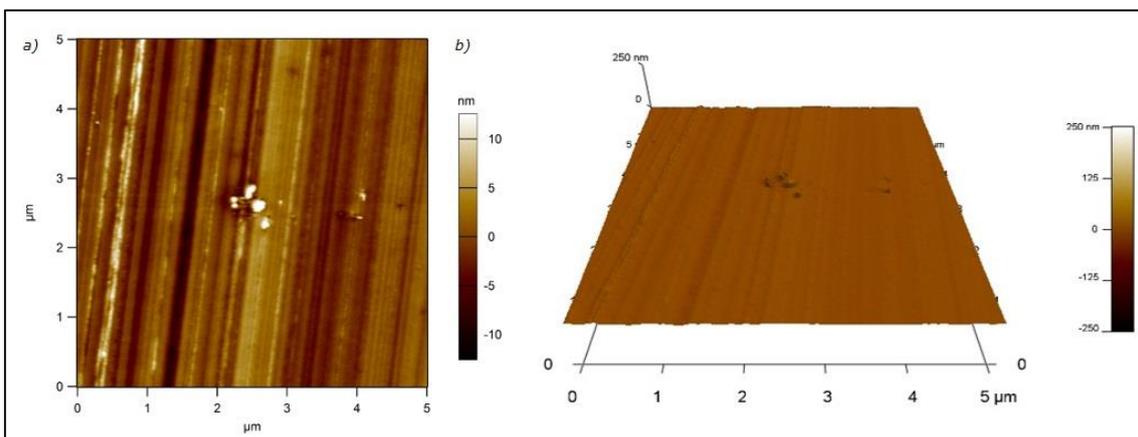
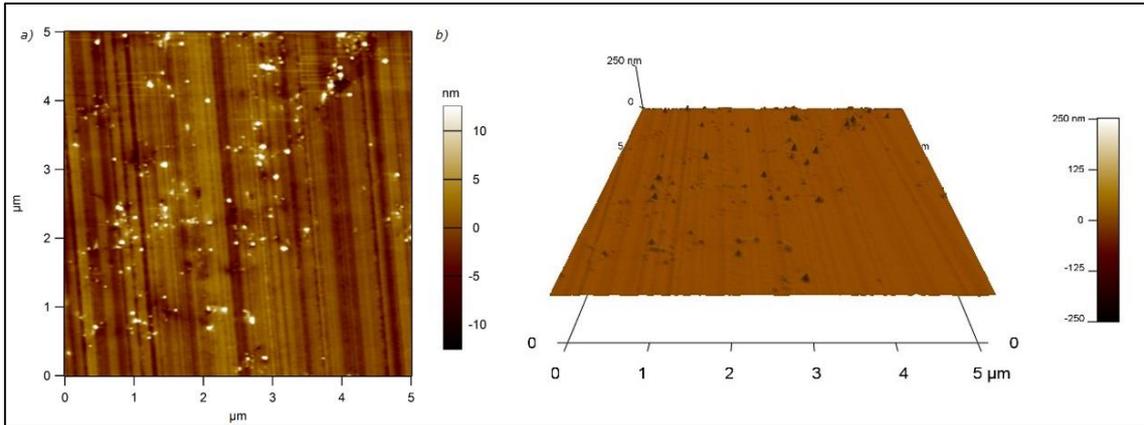
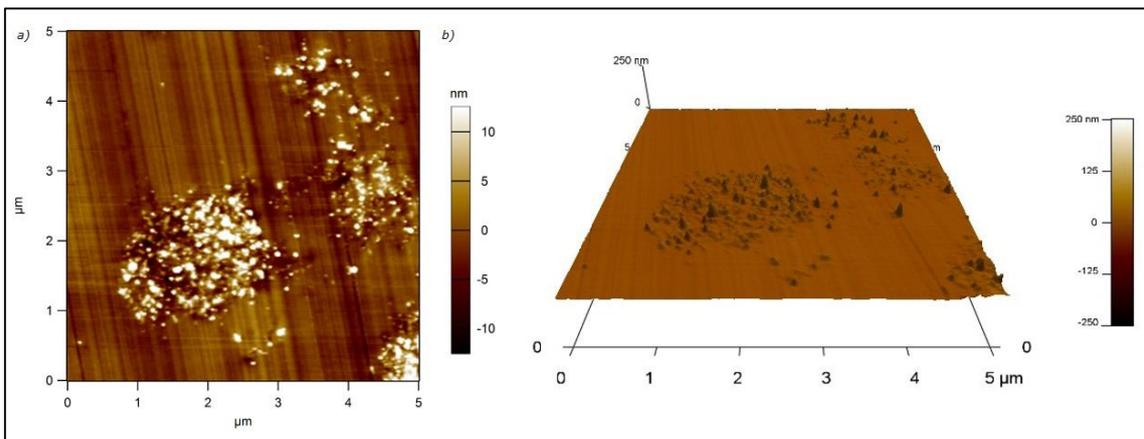


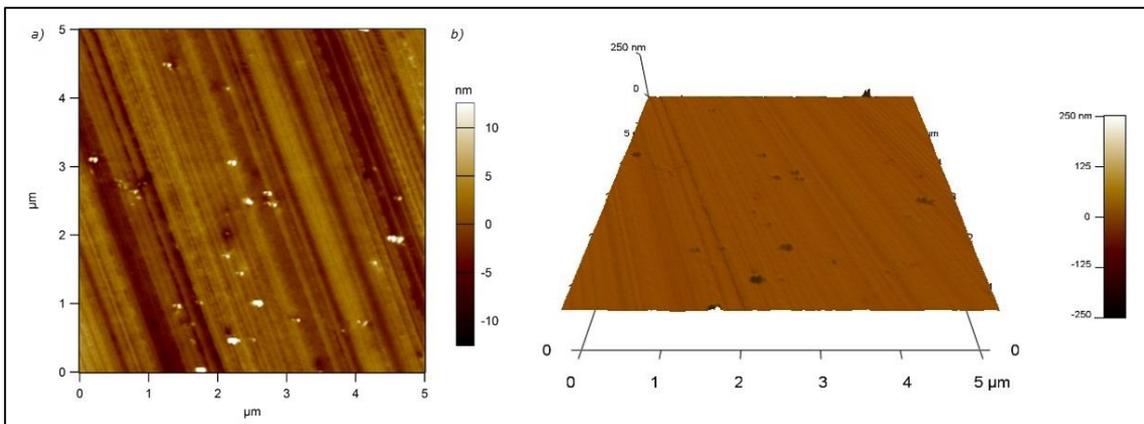
Figura 21. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER.



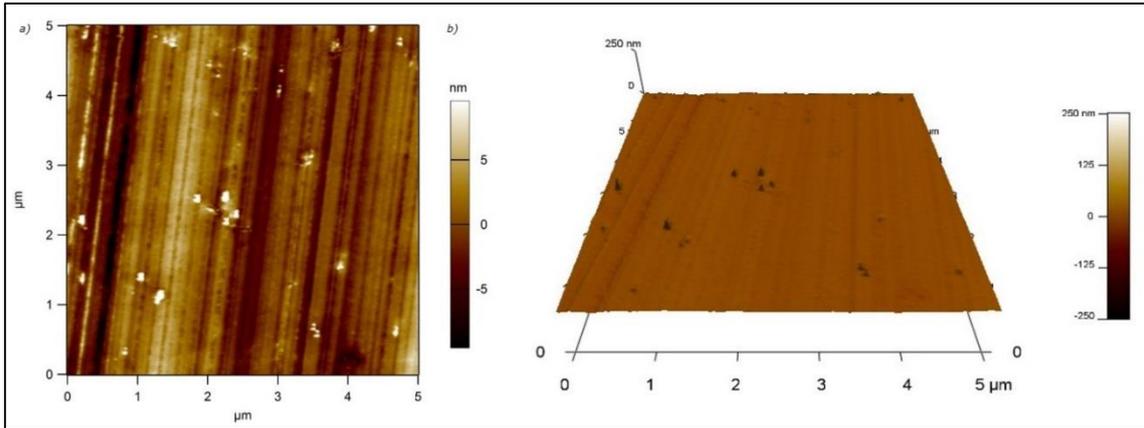
**Figura 22. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,5 %.**



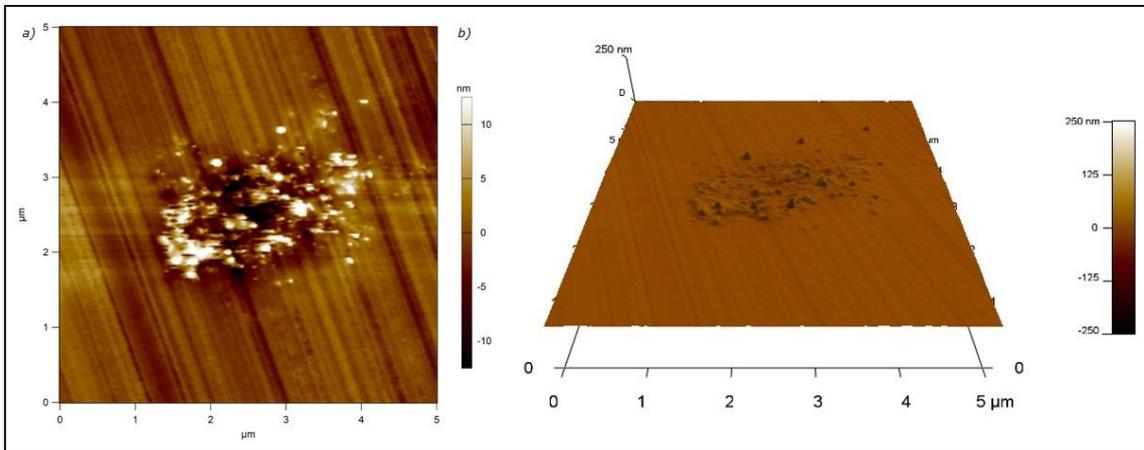
**Figura 23. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER.**



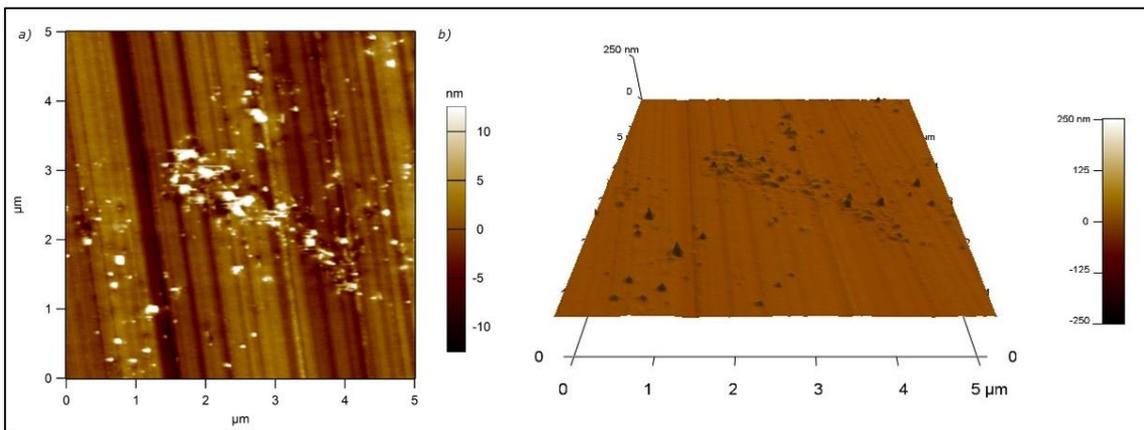
**Figura 24. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 1,0 %.**



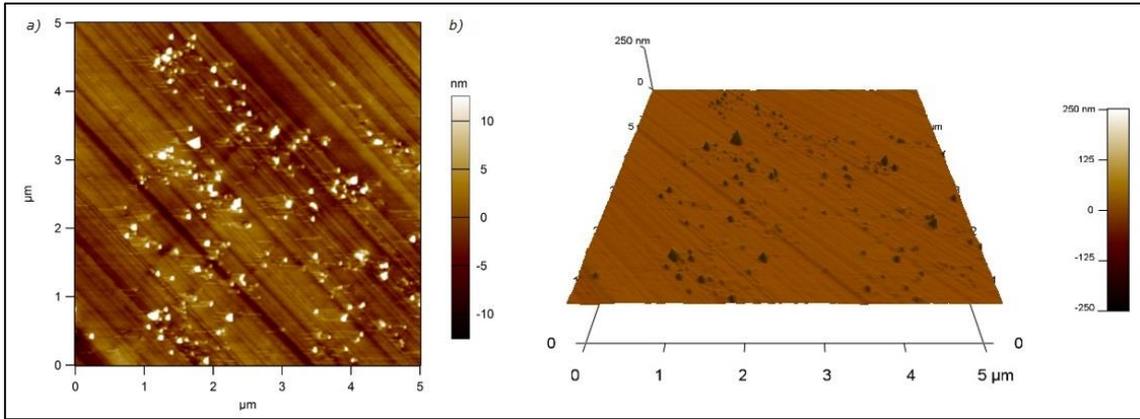
**Figura 25. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER.**



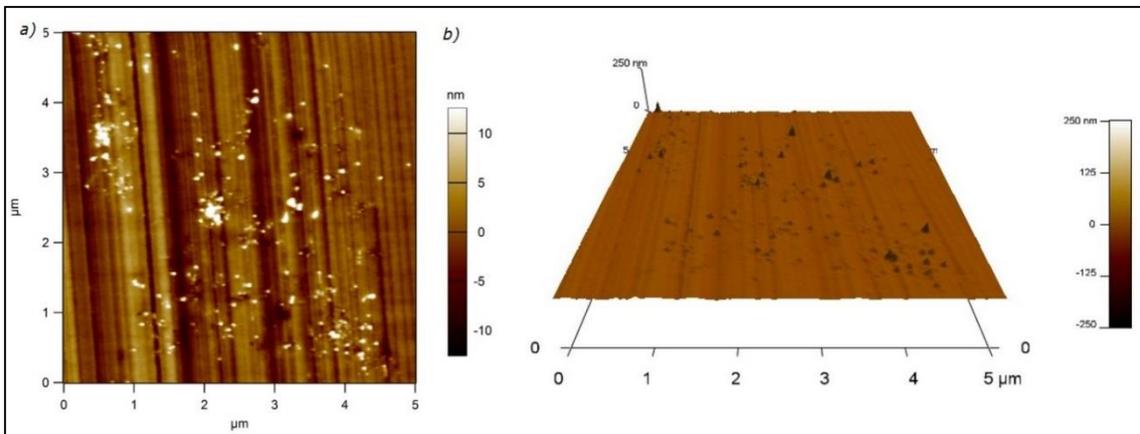
**Figura 26. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,1%.**



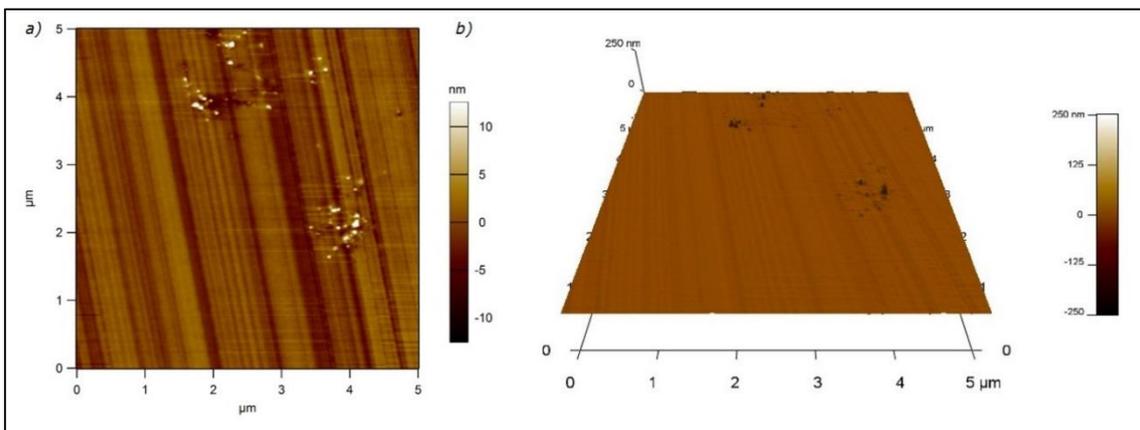
**Figura 27. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,1% + 5 % DER.**



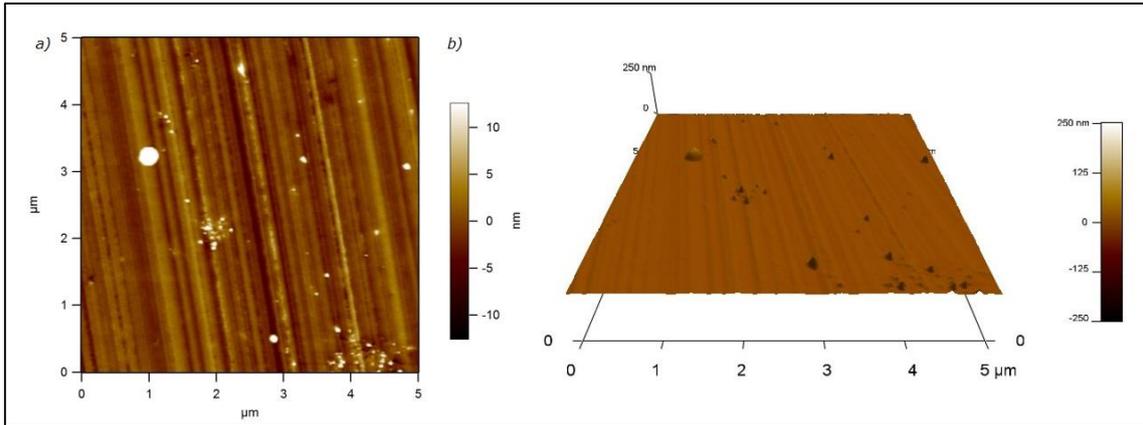
**Figura 28. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,5%.**



**Figura 29. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 0,5% + 5 % DER.**

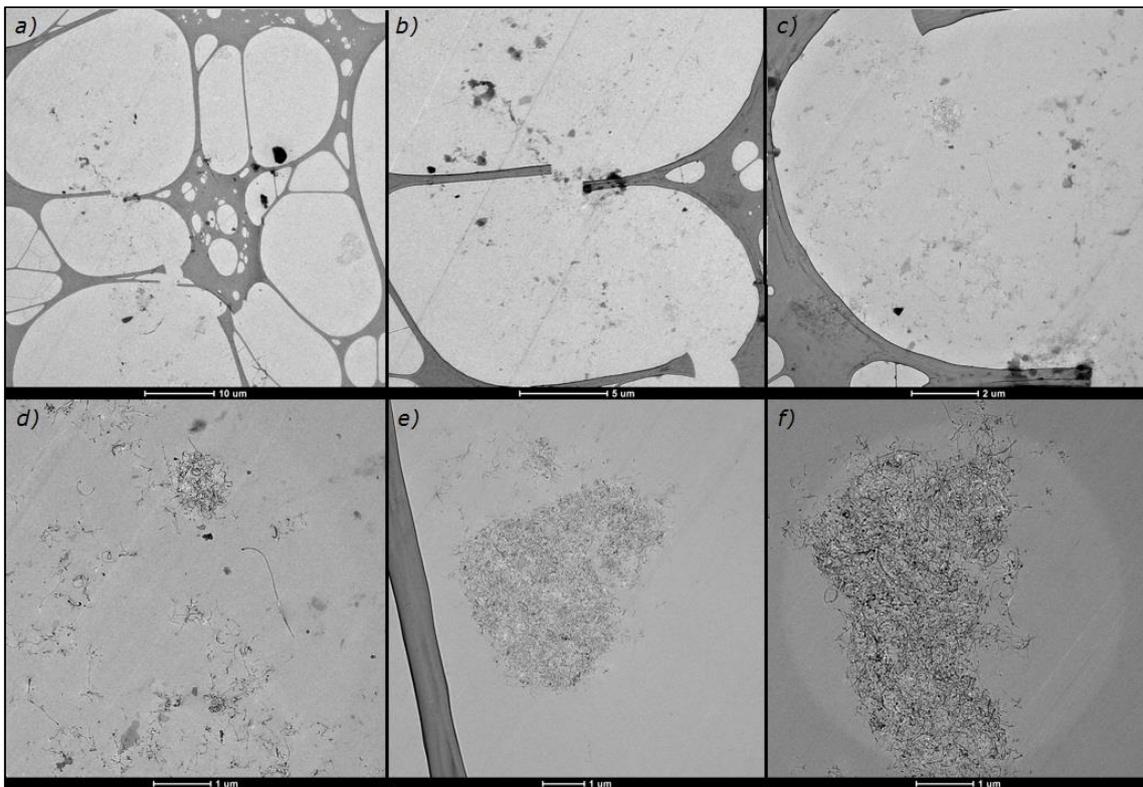


**Figura 30. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 1,0%.**



**Figura 31. Imagem de topografia em a) 2D e b) 3D da amostra MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER.**

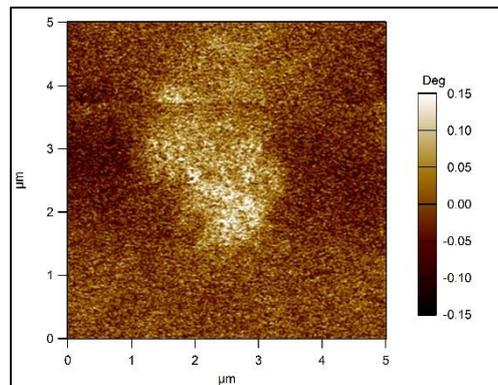
De modo geral, pode-se observar nas imagens de topografia a ausência de formas características de nanotubos de carbono, como as observadas nas imagens dos nanotubos de carbono puros. O que se observou foram aglomerados ou partículas em forma circular. Para auxiliar no esclarecimento do que seriam essas partículas, uma lamínula da amostra MWNT-COTETA 0,5 % cortada por ultramicrotomia foi analisada em TEM, cujos resultados são mostrados na figura 32.



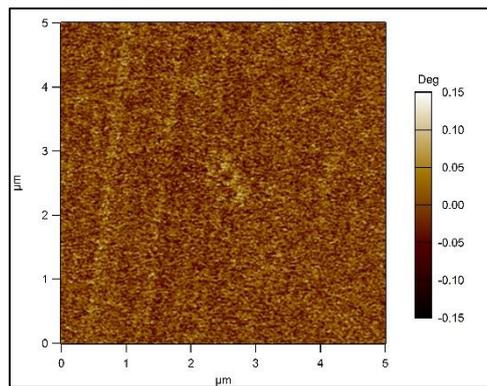
**Figura 32. Imagens de TEM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 % com escala em: a) 10  $\mu\text{m}$ , b) 5  $\mu\text{m}$ , c) 2  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$  em d), e) e f).**

Os resultados da TEM mostraram que os aglomerados observados nas imagens topográficas de AFM correspondem a conjuntos de nanotubos cortados transversalmente. Ou seja, as partículas circulares observadas no AFM são nanotubos cortados pelo ultramicrotomo. Apesar da microscopia eletrônica de transmissão fornecer resultados em menor tempo, ela não gera informações superficiais e na direção Z.

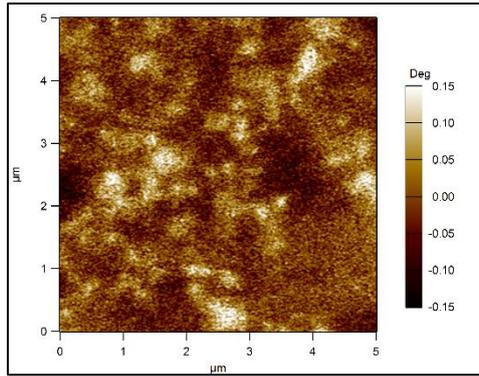
A microscopia de força elétrica também é capaz de esclarecer a natureza dos aglomerados encontrados pela AFM. Como os NTCs são condutores e a resina epóxi e o diluente DER 736 não conduzem corrente elétrica, o contraste de fase no EFM significa que as "partículas" são NTCs. As figuras 33-44 mostram as imagens de contraste de fase da EFM para as amostras de nanocompósitos.



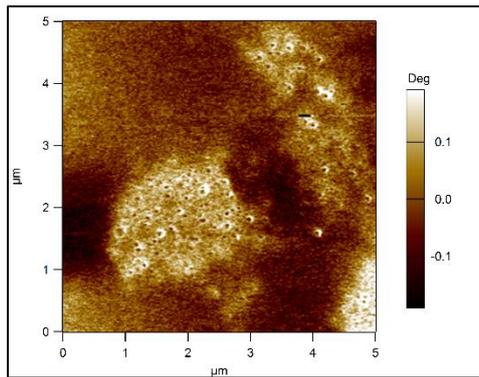
**Figura 33. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,1 %.**



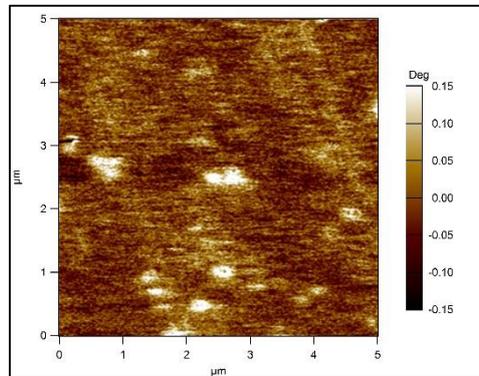
**Figura 34. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER.**



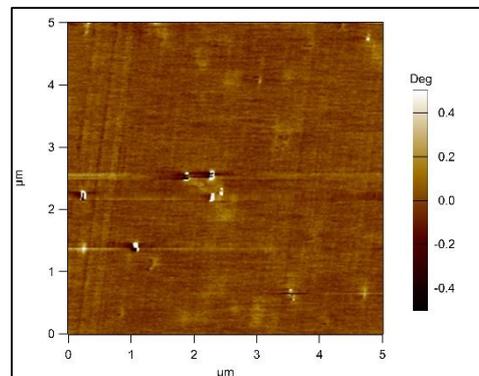
**Figura 35. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,5 %.**



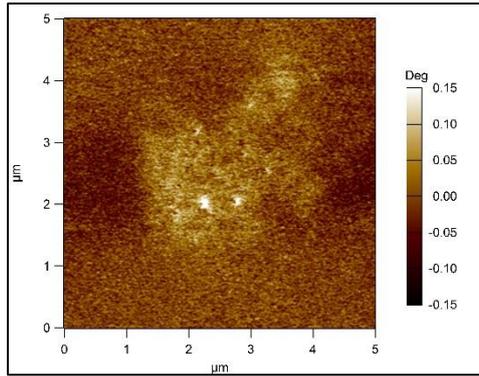
**Figura 36. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER.**



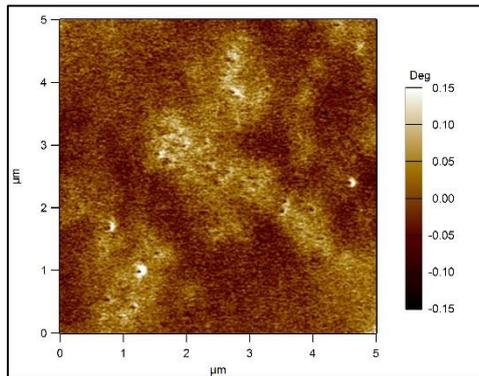
**Figura 37. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 1,0 %.**



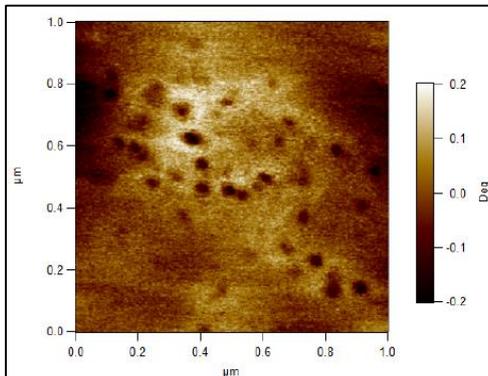
**Figura 38. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER.**



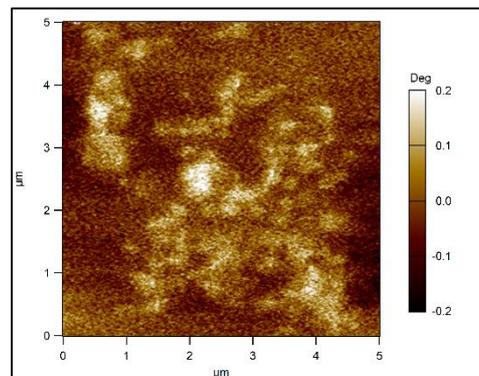
**Figura 39. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,1 %.**



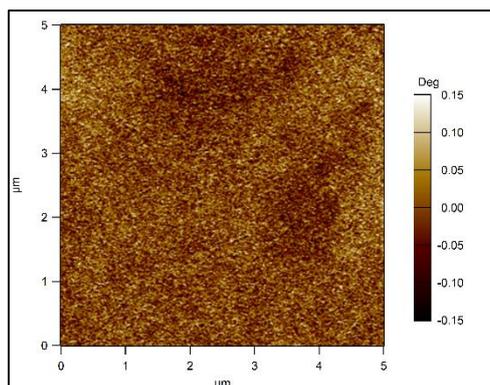
**Figura 40. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,1 % + 5 % DER.**



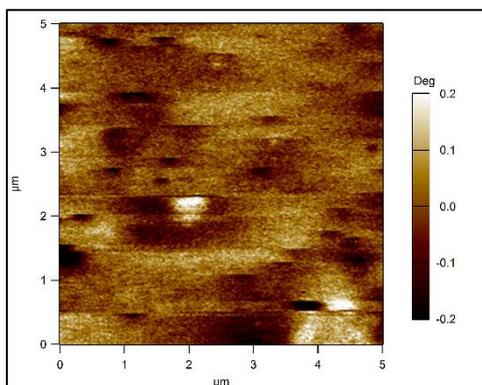
**Figura 41. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 %.**



**Figura 42. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 0,5 % + 5 % DER.**



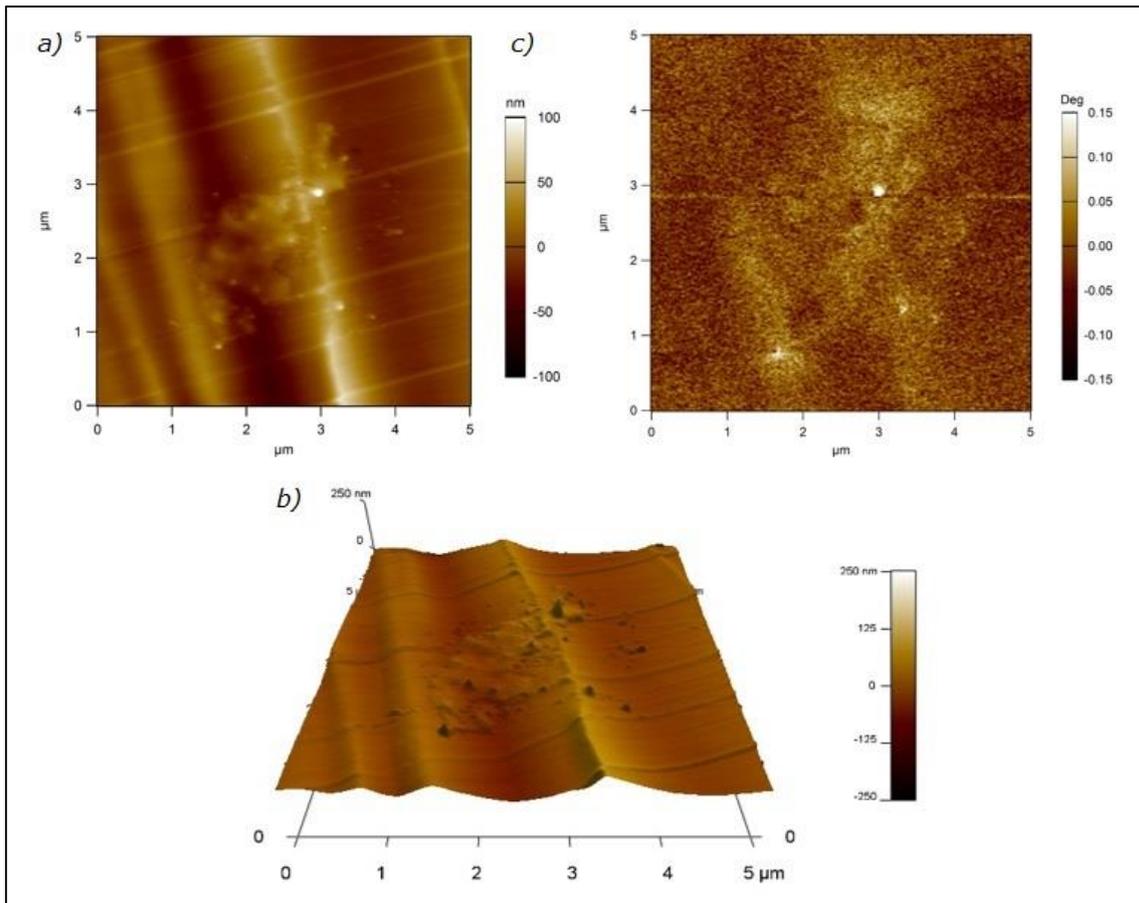
**Figura 43. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 1,0 %.**



**Figura 44. Contraste de fase no EFM para a amostra MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER.**

Todas as amostras apresentaram contraste de fase no EFM, seja mais ou menos evidente. Essa informação confirma que os aglomerados correspondem a NTCs dispersos na matriz. O contraste é menor quando os nanotubos estão recobertos por outro material, como o diluente, a resina epóxi ou mesmo umidade. Um teste foi realizado para a amostra MWNT-COTETA 0,5 %, a fim de verificar se, após três meses do corte, a topografia e contraste dos NTCs continuavam evidentes. A figura 45 mostra as imagens topográficas em 2D e 3D e o contraste de fase do EFM para essa amostra após o período.

A imagem topográfica da amostra mostrou que a superfície foi recoberta por uma camada, que pode ser de resina ou umidade, que reduziu a resolução dos detalhes topográficos dos aglomerados de NTCs. Entretanto, o contraste de fase da EFM distinguiu áreas com NTCs não identificadas pela topografia. Dessa forma, a EFM mostrou-se eficaz na identificação de NTCs em matriz de resina epóxi, mesmo após um longo período de tempo da exposição da superfície dos NTCs.



**Figura 45. Imagem topográfica em a) 2D e b) 3D e c) contraste de fase do EFM da amostra MWNT-COTETA 0,5 % após 3 meses do corte do ultramicrotomo.**

Para avaliar a dispersão e influência dos NTCs na rugosidade, mediu-se a rugosidade e área percentual das partículas das imagens de 5  $\mu\text{m}$  de cada amostra de nanocompósito e da resina pura e com diluente. O valor de rugosidade corresponde à média das variações na altura em cada ponto da superfície do material. Os valores são apresentados na tabela 4.

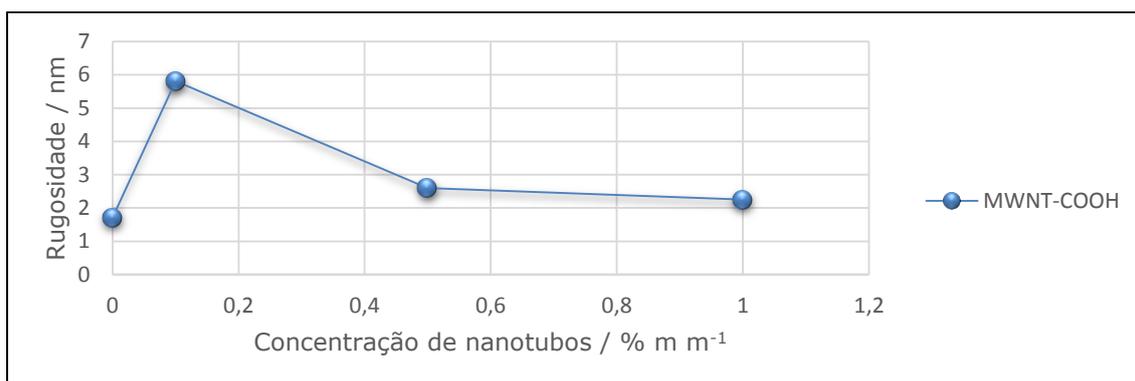
**Tabela 4. Valores de rugosidade e área percentual para as imagens de AFM das amostras de nanocompósitos e resina epóxi pura e com diluente.**

<b>Amostra</b>	<b>Rugosidade / nm</b>	<b>Área percentual das partículas / %</b>
<b>MWNT-COOH 0,1 %</b>	5,811	5,15
<b>MWNT-COOH 0,5 %</b>	2,595	1,27
<b>MWNT-COOH 1,0 %</b>	2,253	0,32
<b>MWNT-COOH 0,1 % + 5 % DER</b>	2,740	2,29
<b>MWNT-COOH 0,5 % + 5 % DER</b>	4,289	1,22
<b>MWNT-COOH 1,0 % + 5 % DER</b>	2,960	0,30

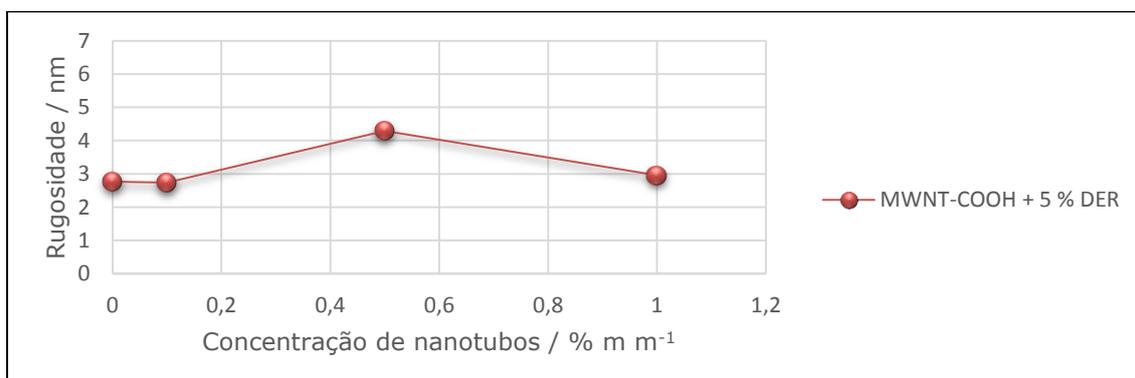
<b>MWNT-COTETA 0,1 %</b>	3,149	1,87
<b>MWNT-COTETA 0,5 %</b>	3,609	1,70
<b>MWNT-COTETA 1,0 %</b>	1,815	0,23
<b>MWNT-COTETA 0,1 % + 5 % DER</b>	3,527	2,29
<b>MWNT-COTETA 0,5 % + 5 % DER</b>	3,354	1,22
<b>MWNT-COTETA 1,0 % + 5 % DER</b>	2,677	0,03
<b>DGEBA Pura</b>	1,717	0
<b>DGEBA + 5 % DER</b>	2,766	0

#### 4.2.1. Comparação quanto à concentração dos NTCs

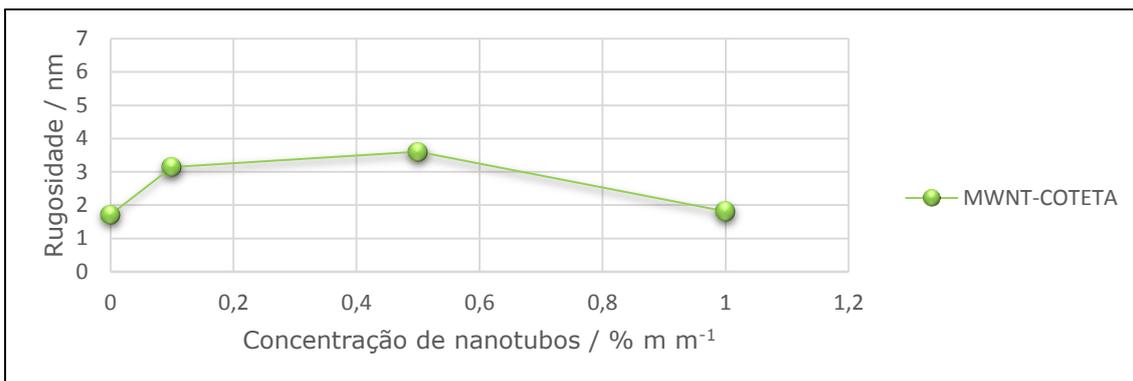
As figuras 46-49 mostram gráficos de Rugosidade *versus* Concentração de NTCs em todos os tipos de sistemas, seja com ou sem diluentes e com NTCs funcionalizados ou apenas oxidados.



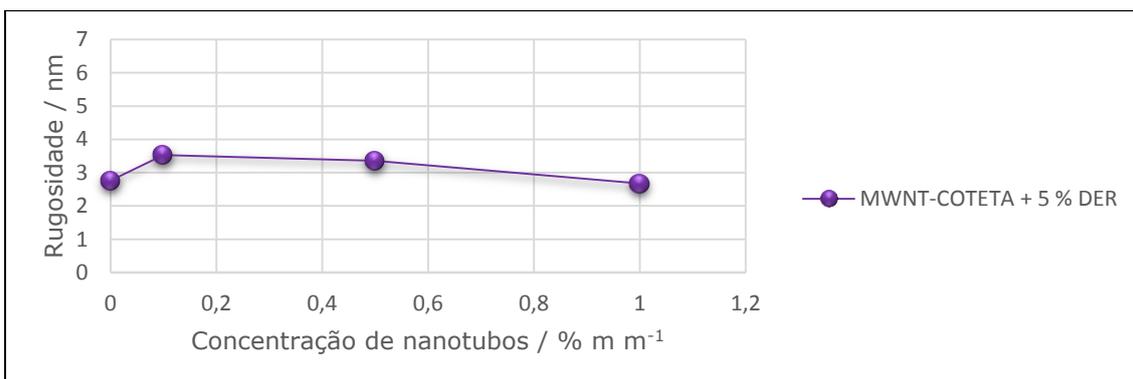
**Figura 46.** Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH sem diluente em função da concentração de NTCs.



**Figura 47.** Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH com diluente em função da concentração de NTCs.



**Figura 48. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs.**

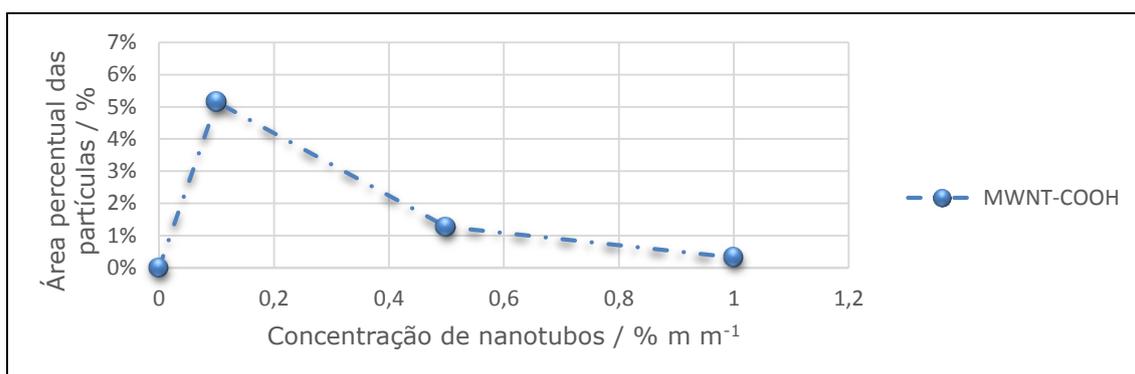


**Figura 49. Gráfico da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs.**

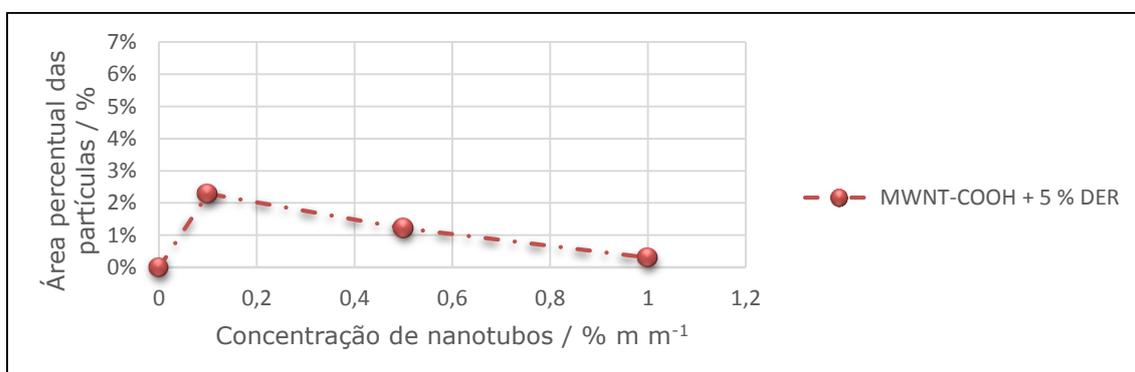
A tendência da rugosidade de todos os sistemas estudados foi aumentar em relação ao material sem NTCs. As amostras com maior concentração de NTCs, de modo geral, apresentaram menores valores de rugosidade, embora houvesse maior quantidade de NTCs. Sugere-se que esse aspecto esteja relacionado à dispersão dos NTCs na matriz polimérica, pois a rugosidade em uma determinada área é resultado de maior aglomeração dos NTCs e, portanto, menor sua dispersão. Pela análise das imagens topográficas de AFM, observa-se que os nanocompósitos mais concentrados em NTCs (1,0 % em massa) apresentaram melhor dispersão, ou seja, menor aglomeração de NTCs, enquanto os menos concentrados (0,1 % em massa) apresentaram maior aglomeração de NTCs em determinadas regiões. Como é possível varrer pequenas áreas por vez no AFM, o resultado encontrado pode não ser representativo para a amostra, pois, principalmente em sistemas mais concentrados, os NTCs podem apresentar aglomerados em algumas áreas e estarem dispersos em outras. Um trabalho estatístico mais elaborado deve ser realizado tomando-se diversos

pontos das amostras e deve ser capaz de fornecer resultados representativos.

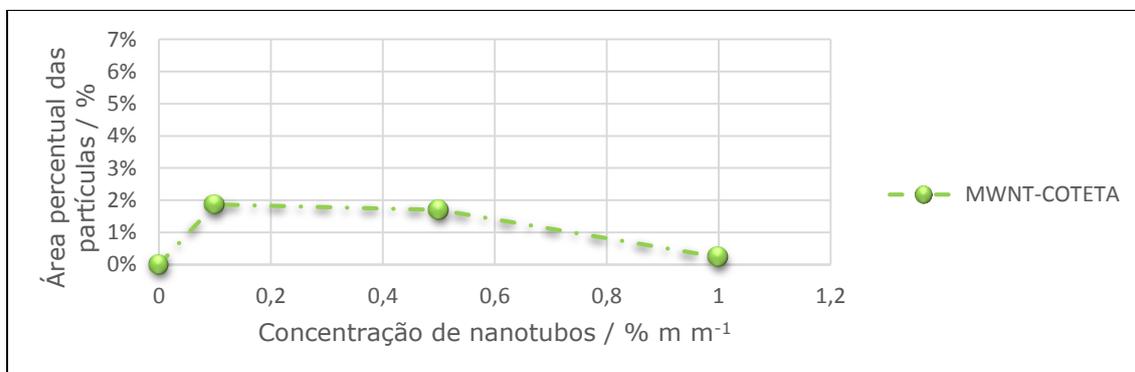
Outro parâmetro considerado para a avaliação da dispersão dos NTCs nos sistemas foi a área percentual das partículas observadas nas imagens topográficas. Os valores correspondem à área ocupada pelos nanotubos em relação à área total da imagem, em porcentagem. Os gráficos mostrados nas figuras 50-53 mostram a relação entre a área percentual dos nanotubos cortados transversalmente e a concentração dos mesmos.



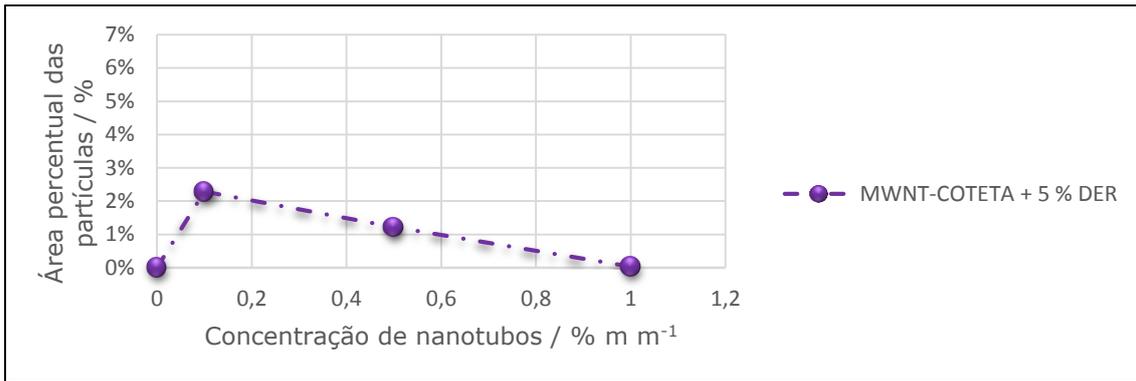
**Figura 50. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH sem diluente em função da concentração de NTCs.**



**Figura 51. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH com diluente em função da concentração de NTCs.**



**Figura 52. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs.**

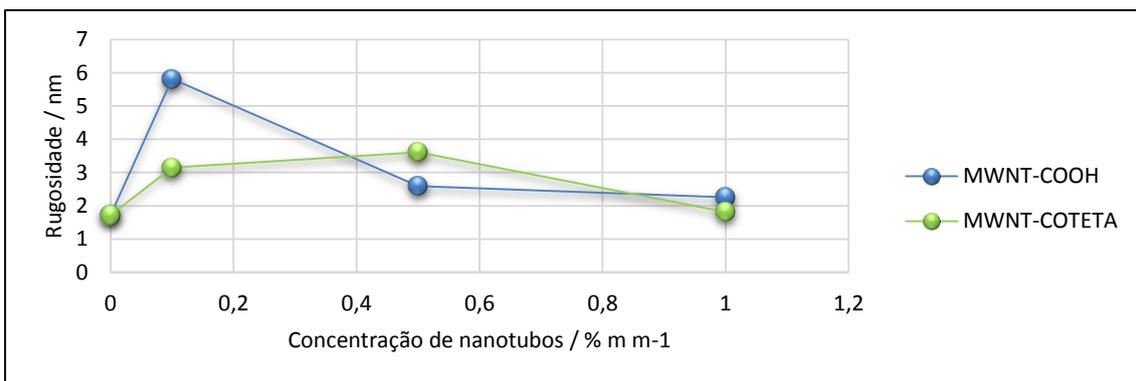


**Figura 53. Gráfico da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs.**

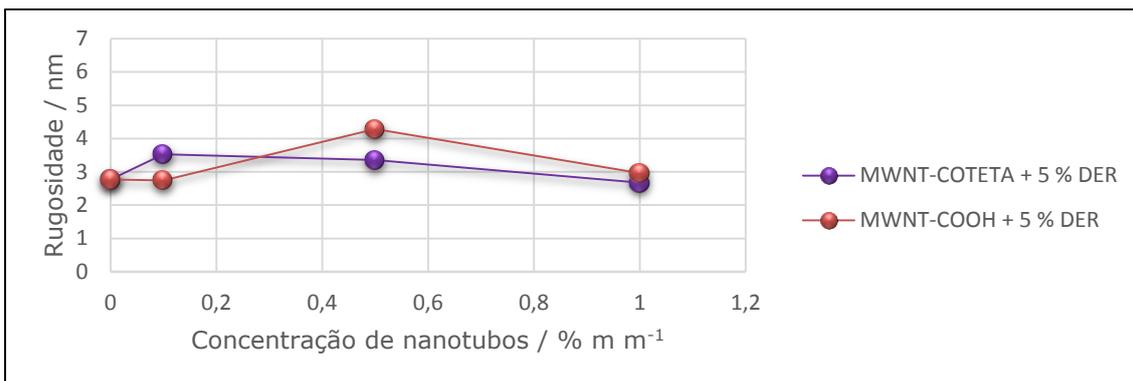
Os resultados encontrados para a avaliação das áreas percentuais das partículas foram similares à abordagem das rugosidades. Assim, sugere-se também que, do ponto de vista da concentração, os NTCs ficam melhores dispersos quando presentes em 1,0 % em massa.

#### 4.2.2. Comparação quanto à funcionalização dos NTCs

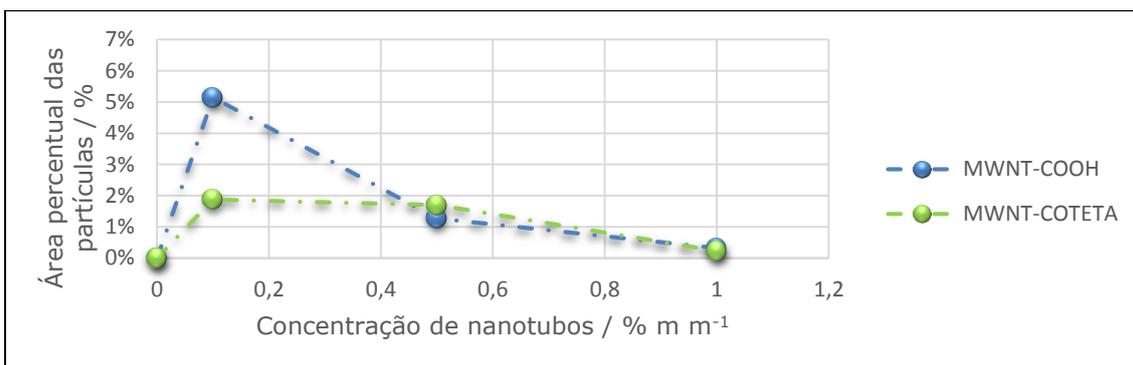
Outro aspecto estudado foi a dispersão dos NTCs quando oxidados ou funcionalizados. As figuras 54 e 55 mostram gráficos comparativos para os sistemas contendo MWNT-COOH e MWNT-COTETA sem e com diluente, respectivamente, relacionando a rugosidade e a concentração dos NTCs. As figuras 56 e 57 são gráficos comparativos das áreas percentuais das partículas em diferentes concentrações de NTCs oxidados e funcionalizados com o grupo TETA, sem e com diluente, respectivamente.



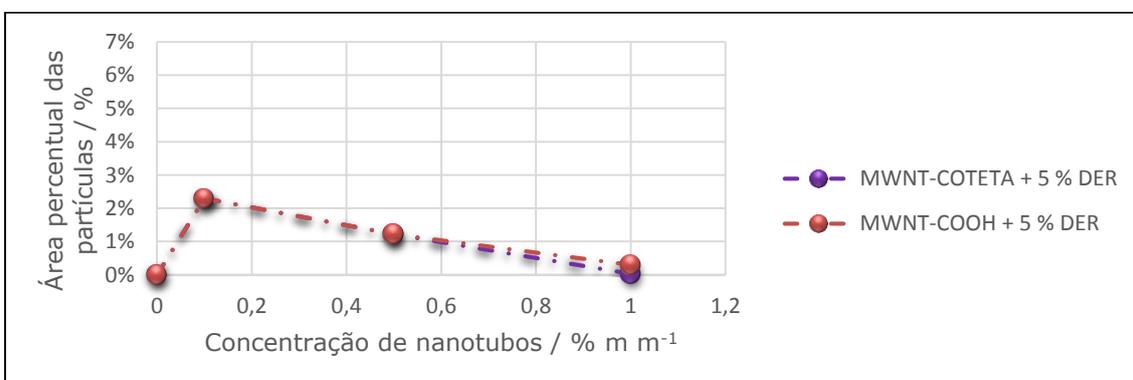
**Figura 54. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs.**



**Figura 55.** Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs.



**Figura 56.** Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA sem diluente em função da concentração de NTCs.



**Figura 57.** Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COTETA com diluente em função da concentração de NTCs.

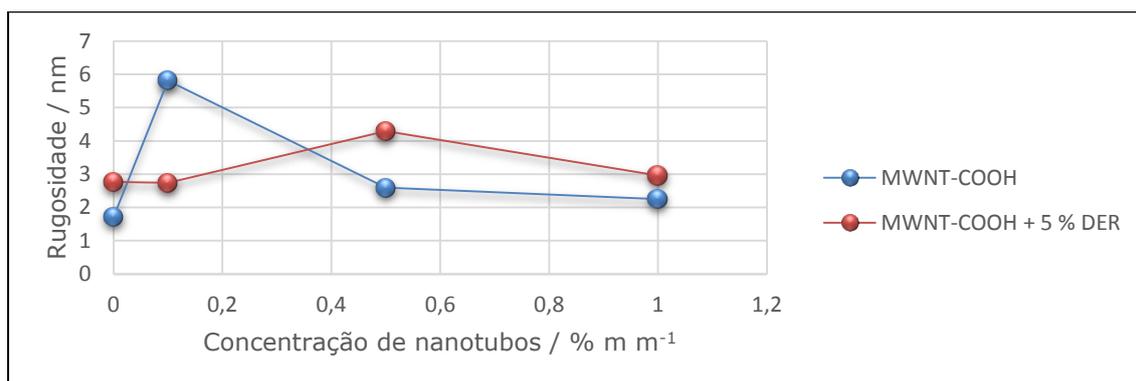
Os gráficos das figuras 54 e 56 têm aspectos similares, com a rugosidade e área percentual das partículas das amostras de MWNT-COOH maiores que MWNT-COTETA na concentração de 0,1 % em massa, de MWNT-COTETA maior que MWNT-COOH na concentração de 0,5 % e similares na maior concentração, de 1,0 %. Dessa forma, não é possível inferir uma relação

entre a dispersão dos NTCs e sua funcionalização com o grupo TETA pelos resultados obtidos para as amostras sem diluente.

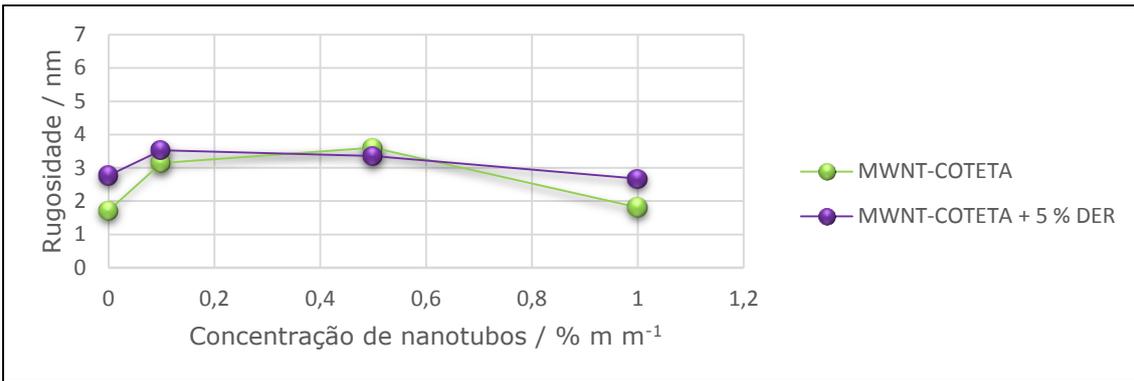
As figuras 55 e 57 apresentam os gráficos de rugosidade e área percentual das partículas em função da concentração para sistemas com diluente reativo DER 736. Observou-se que os NTCs funcionalizados com o grupo TETA apresentaram menor rugosidade para nanocompósitos com concentrações de 0,5 % e 1,0 % em massa. A área percentual das partículas, entretanto, não sofreu alterações significativas quando os NTCs foram funcionalizados com o grupo TETA. De modo geral, não observou-se um padrão nas imagens entre a funcionalização e a dispersão dos NTCs, logo a diferença na dispersão dos NTCs oxidados ou funcionalizados com o grupo TETA não foi significativa, mesmo quando analisadas as imagens de contraste de força do EFM.

#### 4.2.1. Comparação quanto à diluição dos nanocompósitos

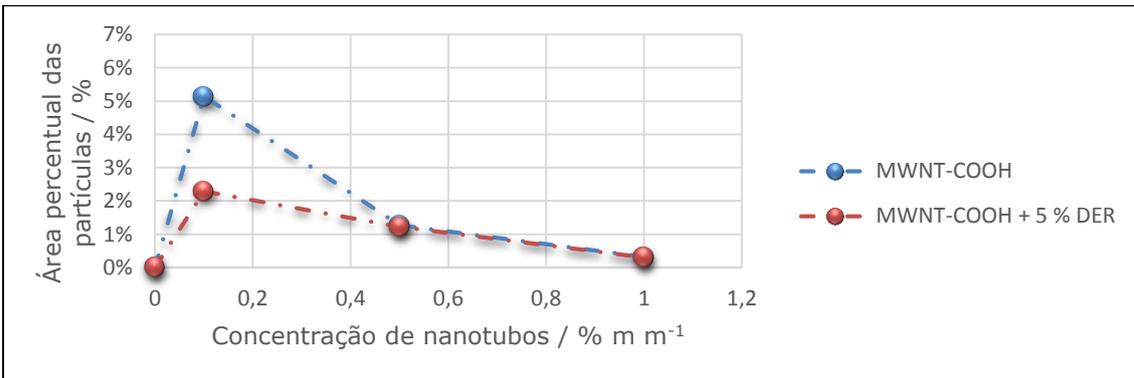
As comparações dos valores de rugosidade em função da concentração dos NTCs em sistemas com e sem diluente estão mostrados nas figuras 58 e 59, para os nanocompósitos com NTCs oxidados e funcionalizados, respectivamente. As figuras 60 e 61 mostram gráficos de área percentual de partículas em função da concentração de NTCs análogos aos das figuras 58 e 59.



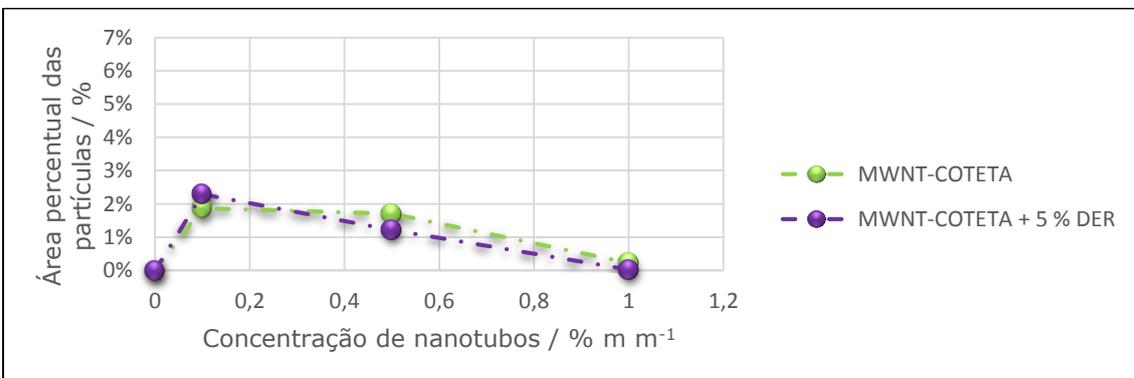
**Figura 58. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COOH + 5 % DER em função da concentração de NTCs.**



**Figura 59. Gráfico comparativo da rugosidade dos nanocompósitos de MWNT-COTETA e MWNT-COTETA + 5 % DER em função da concentração de NTCs.**



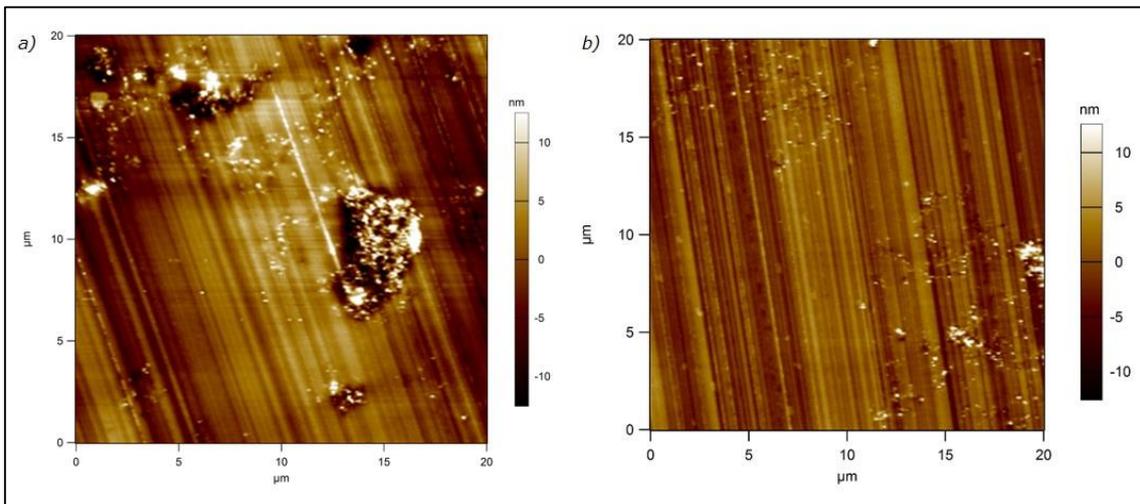
**Figura 60. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COOH e MWNT-COOH + 5 % DER em função da concentração de NTCs.**



**Figura 61. Gráfico comparativo da área percentual das partículas dos nanocompósitos de MWNT-COTETA e MWNT-COTETA + 5 % DER em função da concentração de NTCs.**

De modo geral, a presença de diluente não reduziu a rugosidade ou a área percentual das partículas nas superfícies dos nanocompósitos. Esse fato, porém, não implica que a dispersão dos NTCs nos sistemas com diluente não se alterou. Os NTCs poderiam estar recobertos pelo diluente, logo, não seriam facilmente observados pela imagem topográfica superficial. Como mostrado anteriormente e como pode ser observado nos gráficos das

figuras 58 e 59, a resina epóxi com diluente apresentou rugosidade superior à resina pura, devido à presença de partículas esféricas na superfície, provavelmente formadas na presença de diluente. Dessa forma, a comparação da dispersão dos NTCs nos sistemas não pode ser feita pela análise de rugosidade. Porém, analisando as imagens topográficas e de contraste de fase de EFM dos nanocompósitos é possível perceber que a dispersão dos NTCs é melhor nos sistemas com diluente, como mostrado no exemplo da figura 62, relativo às amostras MWNT-COTETA 0,1 % e MWNT-COTETA 0,1 % + 5 % DER. As imagens de contraste de EFM mostradas anteriormente corroboram a hipótese de que o diluente auxiliou a melhor dispersão nos NTCs.



**Figura 62. Comparação entre a topografia de uma amostra de nanocompósito de MWNT-COTETA 0,1 % a) sem diluente e b) com diluente.**

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível elaborar um método de exposição de nanotubos de carbono em corpos de prova de nanocompósitos e avaliar a dispersão dos NTCs em nanocompósitos com matriz de resina epóxi por SPM, considerando fatores como concentração, presença ou ausência de diluente reativo 736 e funcionalização dos NTCs com o grupo TETA. Além disso, caracterizou-se os materiais de partida por AFM e EFM, obtendo-se informações sobre a dimensão dos nanotubos de carbono e a rugosidade da resina epóxi.

Por meio da construção de curvas de força em nove pontos da amostra de DGEBA + 5 % DER, obteve-se o valor de força de adesão para cada ponto. A análise de variância dos valores pelo método ANOVA de fator único informou que os valores de força de adesão não diferem estatisticamente entre si, sugerindo que não há separação de fases no nanocompósito.

As dimensões dos NTCs utilizados na produção dos nanocompósitos estavam próximas às fornecidas pelo fabricante e as imagens de TEM comprovaram que os NTCs foram cortados transversalmente pelo ultramicrotomo, gerando imagens topográficas similares a partículas circulares.

A EFM mostrou-se um método eficiente na identificação de estruturas de NTCs em matrizes não condutoras, fornecendo contrastes sub-superficiais. Assim, mesmo que a imagem topográfica não forneça detalhes sobre a morfologia, por estar recoberta por uma camada de umidade ou de resina, as imagens de contraste de fase da EFM comprovam a presença dos NTCs sub-superficialmente.

Análises das imagens de AFM e EFM e valores de rugosidade e área percentual de partículas nos nanocompósitos estudados forneceram informações sobre a dispersão dos NTCs em sistemas com e sem diluente, com NTCs funcionalizados com o grupo TETA ou apenas oxidados e em diferentes concentrações. De forma geral, os nanocompósitos com maior concentração e com diluente reativo DER apresentaram melhor dispersão dos NTCs. Não foi possível relacionar a dispersão dos NTCs nos nanocompósitos quanto à funcionalização nos resultados obtidos.

Em trabalhos futuros, sugere-se que sejam consideradas diversas áreas de cada amostra para a varredura no AFM e EFM e que um trabalho estatístico aprimorado seja realizado a partir das informações de rugosidade e área percentual das partículas obtidas. Somente com um número de repetições apropriado é possível fornecer resultados representativos das amostras. Com este trabalho foi possível avaliar o papel da microscopia de varredura por sonda na caracterização de nanocompósitos poliméricos de nanotubos de carbono e indicar a importância do AFM e EFM no fornecimento de dados sobre a dispersão dos NTCs no sistema epoxídico.

## 6. REFERÊNCIAS

- AJAYAN, P. M.; TOUR, J. M. Nanotube composites. **Nature**, v. 447, p. 1066-1068, 2007.
- ARAÚJO, A. R. Nano em múltiplas frentes. **Boletim da UFMG**, Belo Horizonte, n. 1837, p. 4-5, 2013.
- ASYLUM RESEARCH. **MFP-3D Manual**. 2008. 321 p.
- BHUSHAN, B. (Ed.). **Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology**. [S. l.]: Springer, 2010. 956 p. (Nanoscience and Technology).
- BRUKER. **SPM Training Notebook**. 2011. 138 p.
- CADENA, M. J. et al. Sub-surface imaging of carbon nanotube-polymer composites using dynamic AFM methods. **Nanotechnology**, v. 24, 13 p., 2013.
- DAI, L. (Ed.). **Carbon nanotechnology: recent developments in chemistry, physics, materials science and device applications**. Dayton: Elsevier, 2006. 750 p.
- HAUGSTAD, G. **Atomic Force Microscopy: understanding basic modes and advanced applications**. Hoboken: Wiley, 2012. 464 p.
- HERMANN JR, P. S. P. et al. A potencialidade da microscopia de varredura por sonda na pesquisa agropecuária. Circular Técnica nº 10/99. **Embrapa**, 1999.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- NOORDEN, R. V. The trials of new carbon. **Nature**, v. 469, p. 14-16, 2011.
- QIN, L. C. et al. The smallest carbon nanotube. **Nature**, v. 408, p. 50, 2000.

ROY, N.; SENGUPTA, R.; BHOWMICK, A. K. Modifications of carbon polymer composites and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v. 37, n. 6, p. 781-819, 2012.

SAIFUDDIN, A.; RAZIAH, A. Z.; JUNIZAH, A. R. Carbon nanotubes: a review on structure and their interaction with proteins. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-18, 2013.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 837-867, 2010.

SILVA, W. M. **Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: preparação, estudo da estrutura, propriedades físico-químicas e mecânicas**. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVA, W. M. et al. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 6, p. 1078-1086, 2012.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5 ed. São Paulo: MacGraw-Hill, 2012.

SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S, B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Quím. Nova**, v. 30, n. 7, 2007.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 357-401, 2010.

YUE, L. et al. Epoxy composites with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets - dispersion and synergy effects. **Carbon**, v. 78, p. 268-278, 2014.

ZANETTE, S. I. **Funcionamento de um microscópio de força atômica**. 1997. Apostila do CBPF, Rio de Janeiro, 1997. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/>> Acesso em: 10 out. 2014.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

