



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DISPERSÃO
MECÂNICA E ULTRASSÔNICA DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM
RESINA EPÓXI**

SAMUEL BRANDO SUSIN

Caxias do Sul
2010

SAMUEL BRANDO SUSIN

**AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DISPERSÃO MECÂNICA E
ULTRASSÔNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES
MÚLTIPLAS EM RESINA EPÓXI**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau
de Mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

**Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mara Zeni
Andrade**

Caxias do Sul

2010

“AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS DE DISPERSÃO MECÂNICA E
ULTRASSÔNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES
MÚLTIPLAS EM RESINA EPÓXI”

Samuel Brando Susin

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Desenvolvimento de Materiais Nanocompósitos Poliméricos.

Caxias do Sul, 13 de maio de 2010.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ademir José Zattera (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof^a. Dr^a. Mara Zeni Andrade (Co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin
Universidade do Estado de Santa Catarina - CCT - UDESC

Prof. Dr. Sandro Campos Amico
Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini
Universidade de Caxias do Sul - UCS

Prof. Dr. Rodrigo Panosso Zeilmann
Universidade de Caxias do Sul - UCS

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

CBECIMAT 2008

18° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil. 24 a 28 de Novembro de 2008.

Título: DESEMPENHO DE COMPÓSITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS COM MATRIZ DE RESINA EPÓXI OBTIDOS POR DISPERSÃO MECÂNICA

Autores: Samuel B. Susin, Jonas Bertholdi, Sandro C. Amico, Sérgio H. Pezzin, Luis A. F. Coelho, Mara Zeni, Ademir José Zattera.

COMATCOMP 2009

V International Conference on Science and Technology of Composite Materials
8° Congreso Nacional de Materiales Compuestos, Donostia, San Sebastián, Espanha. 07 a 09 de Outubro de 2009.

Título: PERFORMANCE OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES/EPOXY NANOCOMPOSITES OBTAINED BY SONICATION AND MECHANICAL DISPERSION

Autores: Samuel B. Susin, Sandro C. Amico, Sérgio H. Pezzin, Luis A. F. Coelho, Mara Zeni, Ademir J. Zattera.

CBPOL 2009

10° Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. 13 a 17 de Outubro de 2009.

Título: NANOCOMPÓSITOS: DISPERSÃO MECÂNICA DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM RESINA EPÓXI

Autores: Samuel B. Susin, Sandro C. Amico, Sérgio H. Pezzin, Luis A. F. Coelho, Mara Zeni, Ademir J. Zattera.

**TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS
INTERNACIONAIS**

VIEIRA, C. A. B., SUSIN. S. B., FREIRE, E., AMICO, S. C., ZATTERA, A. J.,
*Caracterization of Hybrid Composites Produced with Mats Made Using
Different Methods. **Materials Research**, v. 12, p. 433 – 436, 2009.*

ΕΠΙΓΡΑΦΕ

“The Universe is not only more complex than we suppose, it’s just more complex than we CAN suppose.”

John Burdon Sanderson Haldane

DEDICATÓRIA

À minha querida família pelo incentivo para seguir sempre em frente superando todas as agruras e obstáculos dessa jornada.
Aos meus amigos por todo o apoio prestado durante a elaboração desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pela orientação durante a realização deste trabalho.

À professora Dr^a. Mara Zeni Andrade pelo apoio e co-orientação na realização deste trabalho.

À empresa BAYER[®] pela doação dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, essenciais na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Luis Antônio Ferreira Coelho e ao professor Dr. Sandro Campos Amico por todo o apoio e auxílio laboratorial prestado.

À professora Dr^a. Ester Schmidt Rieder do centro de microscopia eletrônica e micro-análise da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA) pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor, e amigo, MSc. Rudinei Fiorio por toda colaboração prestada durante o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial ao professor Dr. Sérgio Henrique Pezzin por todo o suporte, apoio fraterno e pela amizade que edificamos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos MSc. Heitor Luiz Ornaghi Junior e Vinícius Pisttor, acadêmico do curso de polímeros, por todo o companheirismo, apoio e troca de experiências.

Às minhas amigas Analice Lizot e Franciele Gomes de Oliveira, acadêmicas da UCS, pelo auxílio nas etapas de processamento e caracterização dos materiais.

Aos técnicos do LPOL Jorge Gomes, Damiani Büdke e Maira Finkler pelo auxílio nas etapas de processamento e análise dos materiais.

Aos meus colegas do LPOL pelos momentos de trabalho e descontração.

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
SIGLAS E ABREVIATURAS	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1. CARBONO.....	4
3.2. MATERIAIS COMPÓSITOS.....	6
3.2.1. NANOCOMPÓSITOS.....	7
3.2.2. MATRIZ POLIMÉRICA.....	8
3.3. NANOTUBOS DE CARBONO.....	9
3.3.1. PROPRIEDADES.....	9
3.3.2. QUIRALIDADE.....	10
3.3.3. TIPOS DE NANOTUBOS.....	12
3.3.4. MÉTODOS DE PRODUÇÃO.....	12
3.4. NANOCOMPÓSITOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO.....	14
4. METODOLOGIA	28
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS.....	28
4.2. MÉTODOS.....	28
4.2.1. AVALIAÇÕES PRELIMINARES DE MISTURA.....	28
4.2.2. PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	31
4.2.2.1. DISPERSÃO MECÂNICA.....	31
4.2.2.2. DISPERSÃO POR SONIFICAÇÃO.....	33
4.2.3. CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVAS.....	35
4.2.4. ENSAIOS DE TRAÇÃO.....	35
4.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	35
4.2.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET.....	36
4.2.7. CINÉTICA DE CURA – CÁLCULO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO.....	36
4.2.8 ANÁLISE DO NÍVEL DE DISPERSÃO POR TRANSMISSÃO DE LUMINOSIDADE.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	38
5.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	42
5.3. CINÉTICA DE CURA.....	47
5.4. MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS.....	50
6. CONCLUSÕES	65

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do diamante e estrutura do grafite.....	5
Figura 2 - Fulerenos e estrutura de um nanotubo de carbono	5
Figura 3 - Exemplos de nanopartículas e nanoestruturas	8
Figura 4 – Fórmula estrutural da resina de base éter digicidílico de bisfenol A.....	9
Figura 5 – Diagrama esquemático dos parâmetros que regem o “fechamento” de uma camada de grafeno na formação de um CNT	11
Figura 6 – Classificação dos nanotubos de carbono quanto à helicidade.....	11
Figura 7 – Nanotubo de parede simples e de paredes múltiplas.....	12
Figura 8 – Aglomerado constituído por emaranhado de nanotubos.....	14
Figura 9 – Micrografias da superfície de fratura dos nanocompósitos contendo CNT com superfície modificada.	17
Figura 10 – Aglomerados presentes nas amostras	19
Figura 11 – Avaliação do nível de dispersão das amostras por microscopia óptica.....	22
Figura 12 – Calandra de três rolos e representação do processo de calandragem	24
Figura 13 – Micrografias dos aglomerados resultantes dos processos de calandragem e sonificação	24
Figura 14 – Misturador com hélices	29
Figura 15 – Misturador adaptado tipo HAAKE e câmara de misturas.	29
Figura 16 – Misturador DRAIS e câmara de misturas	32
Figura 17 – Esquema de classificação das amostras de dispersão mecânica.....	33
Figura 18 – Processo de sonificação	34
Figura 19 – Esquema de classificação das misturas sonificadas.....	34
Figura 20 – Representação do método de determinação do nível de dispersão por transmissão de luminosidade	37
Figura 21 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras de dispersão mecânica contendo 0,25% de CNT	38
Figura 22 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras de dispersão mecânica contendo 0,50% de CNT	39
Figura 23 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras sonificadas contendo 0,25% de CNT	40

Figura 24 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras sonificadas contendo 0,50% de CNT	41
Figura 25 – Variação no módulo de elasticidade das amostras de dispersão mecânica	43
Figura 26 – Variação no módulo de elasticidade das amostras sonificadas	43
Figura 27 – Variação na tensão máxima das amostras de dispersão mecânica.....	44
Figura 28 – Variação na tensão máxima das amostras sonificadas.....	44
Figura 29 – Variação da deformação na ruptura das amostras de dispersão mecânica.....	45
Figura 30 – Variação da deformação na ruptura das amostras sonificadas.....	45
Figura 31 – Variação da energia de ativação em função do grau de conversão para as misturas epóxi/MWCNT processadas no DRAIS	47
Figura 32 – Variação da energia de ativação em função do grau de conversão para as misturas epóxi/MWCNT sonificadas	48
Figura 33 – Representação da interferência dos nanotubos no processo de reticulação da resina.	50
Figura 34 – Aspecto visual das amostras de dispersão mecânica	51
Figura 35 – Aspecto visual das amostras sonificadas.....	52
Figura 36 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura da amostra 1000/10 – 0,25%.....	53
Figura 37 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura da amostra 1000/10 – 0,50%.....	53
Figura 38 – Micrografia (MEV) da superfície de fratura da amostra 5000/20 – 0,25%.....	54
Figura 39 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 1000/20 – 0,50%	55
Figura 40 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 5000/10 – 0,25%	56
Figura 41 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 5000/20 – 0,50%	56
Figura 42 – Micrografia (MEV) ampliada da região de interfase presente na amostra 5000/10 – 0,25%	57
Figura 43 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 20/10 – 0,25% 30/10 – 0,5%	59
Figura 44 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 30/10 – 0,50%	59
Figura 45 – Micrografia (MEV) da região de desemaranhamento parcial na amostra 30/10 – 0,5%	60

Figura 46 – Micrografia (MEV) da região de desemaranhamento parcial na amostra 30/20 – 0,25%	60
Figura 47 – Comparativo entre as micrografias das regiões de desemaranhamento parcial nas amostras 5000/10 – 0,25% e 30/20 – 0,25%	61
Figura 48 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 1000/10 – 0,50%,	62
Figura 49 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 5000/10 – 0,25%,	63
Figura 50 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 5000/20 – 0,50%	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Temperaturas antes e após o processamento mecânico das misturas epóxi/MWCNT	39
Tabela 2 – Temperaturas antes e após o processo de sonificação das misturas epóxi/MWCNT	41
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das amostras epóxi/MWCNT obtidas por dispersão mecânica e por sonificação	46
Tabela 4 – Energias de ativação das amostras epóxi/MWCCNT obtidas por dissensão mecânica e por sonificação	48

SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Tests and Materials

CNF – Nanofibras de Carbono

CNT – Nanotubos de Carbono

CVD – Deposição Química de Vapor

DDM-CNF - Nanofibras de Carbono amino-funcionalizadas com 4,4 – metilenodianilina

DETA – Dietilenotriamina

DGEBA – Resina de base éter diglicídico de bisfenol A

DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DNA – Ácido Desoxirribonucléico

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Duplas

E_a – Energia de Ativação

FESEM – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo

G' – Módulo de Armazenamento

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Montmorilonita

MWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

SWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

TETA – Trietilenotetraamina

TWCNT – Nanotubos de Carbono de Paredes Triplas

RESUMO

Com o intuito de identificar dentre os métodos de dispersão mecânica e por sonificação, qual apresentaria melhor desempenho na promoção do desemaranhamento e dispersão de nanotubos de carbono em resina epóxi, nesse trabalho foram elaborados compósitos nanotubos/epóxi. Os nanocompósitos obtidos foram submetidos a avaliações de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, além de investigações na cinética de cura a partir de dados de calorimetria diferencial exploratória. Os resultados encontrados indicam que o nível de dispersão das amostras do processo de dispersão mecânica foi melhor quando comparado com as amostras sonificadas. Isso devido principalmente a interferência dos nanotubos dispersos na formação de ligações cruzadas. O que levou ao aumento dos valores de energia de ativação da reação de cura nas amostras de dispersão mecânica em relação a resina pura, enquanto nas amostras sonificadas houve uma queda nesses valores, indicando um estado mais aglomerado dos nanotubos.

ABSTRACT

In this study nanotubes/epoxy composites were produced in order to evaluate which of the two studied techniques would result in a better degree of dispersion and unentanglement of carbon nanotubes in epoxy resin. The analyzed techniques were mechanical dispersion with a DRAIS mixer and sonication. The nanocomposites obtained were evaluated by scanning and transmission electron microscopy. Also the activation energies of the systems were calculated from differential scanning calorimetry data. The results obtained indicates that the degree of dispersion for the mechanical processing method seems better than that of sonication. It could be due to the interference of nanotubes on the crosslink network formation, which resulted on the increase of cure reaction activation energy for the mechanically dispersed samples. However, the sonicated samples activation energy decreased indicating a less dispersed and more agglomerated state.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por novas tecnologias impele o desenvolvimento científico e tecnológico buscando-se melhorar as características de certo produto ou material. Contudo, a área de pesquisa e desenvolvimento de materiais atingiu um nível tal, que para dar o próximo passo em direção a melhores características foi necessária uma mudança na escala dos materiais. Assim, materiais que antes eram micro-estruturados passaram a ser nano-estruturados ^[1].

Uma das razões para essa redução de escala, aproximando-se de dimensões atômicas, reside no fato de que materiais organizados nessa faixa de tamanho apresentam um número de defeitos extremamente reduzido. E, quanto mais perfeito for o arranjo atômico de um material, melhores serão as propriedades apresentadas pelo mesmo. Por exemplo, cobre nanocristalino pode atingir dureza cinco vezes superior a do cobre convencional e cerâmicas, materiais usualmente frágeis, podem resistir a deformações maiores se o tamanho de seus grãos estiver em escala nanométrica ^[2, 3]. Motivos pelos quais a área de nanotecnologia é hoje uma das mais pesquisadas e que mais recebe investimentos no mundo ^[4 - 6].

Dentre os vários nanomateriais disponíveis comercialmente hoje em dia, os nanotubos de carbono (CNT) têm recebido atenção especial, não apenas por apresentarem propriedades excepcionais, mas também devido aos problemas advindos das tentativas de se produzirem nanocompósitos poliméricos que apresentem propriedades similares às do reforço. As dificuldades em se melhor aproveitar as propriedades dos nanotubos residem no fato de que estes se apresentam sob a forma de aglomerados e sua dispersão de maneira homogênea é problemática. Várias técnicas já foram empregadas na tentativa de se obter

melhores níveis de dispersão dos CNT. Atualmente as metodologias mais aplicadas são a sonificação, que utiliza energia ultrassônica para promover a separação dos aglomerados, e processos de mistura mecânica, que empregam forças de cisalhamento. Contudo, até o momento, não há um consenso sobre qual destas técnicas é mais indicada para promover a separação dos aglomerados e a dispersão dos nanotubos. Assim, a fim de se identificar, dentre estas duas técnicas, qual seria mais indicada para esse fim, neste trabalho foram elaborados nanocompósitos epóxi/CNT e os mesmos foram submetidos a avaliações morfológicas (MEV e MET), análises da cinética de cura, entre outros.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a técnica de dispersão por sonificação em relação à de dispersão mecânica de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) na elaboração de nanocompósitos com matriz de resina epóxi, quanto à dispersão dos nanotubos, buscando identificar qual método apresenta maior eficiência.

2.2. Objetivos Específicos

- Elaborar rotas de dispersão mecânica e por sonificação para um sistema de nanotubos de carbono/resina epóxi;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos pelos diferentes métodos de mistura;
- Identificar a influência dos nanotubos na cinética de cura da resina epóxi;
- Avaliar o nível de dispersão dos nanotubos através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Carbono

Carbono (C), um elemento composto por apenas 6 prótons, 6 elétrons, 6 nêutrons e com raio atômico de aproximadamente 70 picômetros (pm), é uma das substâncias mais abundantes neste planeta. Presente tanto em uma simples molécula de gás carbônico (CO_2) quanto nas bases de aminoácidos que compõe nosso próprio DNA (ácido desoxirribonucléico) [7].

O carbono se apresenta sob diversas formas, conhecidas como formas alotrópicas. Dentre as várias formas alotrópicas do carbono as mais conhecidas são quatro. O diamante, onde o carbono se agrupa de forma tetraédrica constituindo uma estrutura cristalina incomum onde duas células cúbicas de face centrada se interpenetram (Fig. 1a); o grafite, com camadas de estruturas planas (folhas de grafeno) compostas por agrupamentos hexagonais (Fig. 1b); os fulerenos, moléculas com estruturas variadas (esfera, elipsóide, entre outras) sendo o C_{60} ou “*buckyball*” um dos mais conhecidos (Fig. 2a); e por fim, a última forma descoberta, os nanotubos de carbono (CNT) [8]. Estas nanoestruturas podem ser imaginadas basicamente como uma ou mais folhas de grafeno enroladas em forma de tubo, sendo as pontas desses tubos fechadas, ou não, por metade de um fullereno (Fig.2b), podendo atingir diâmetros de 1 a 50 nm e comprimentos micrométricos e até milimétricos.

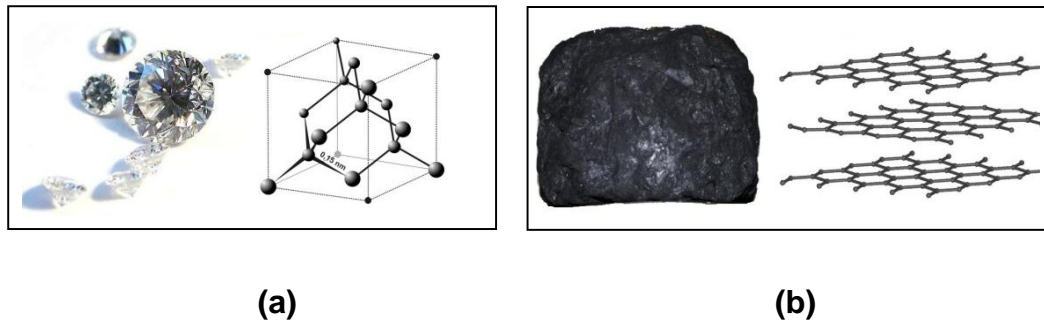


Figura 1 – Estrutura cristalina do diamante (a) e estrutura do grafite (b) ^[9]

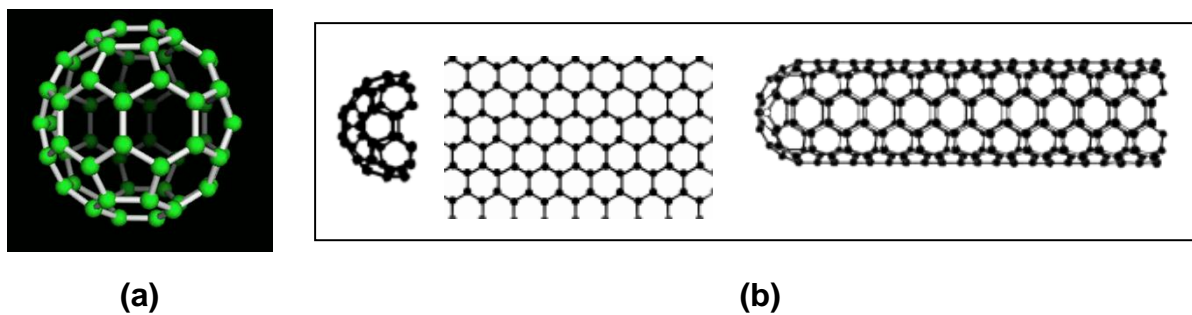


Figura 2 – Fullereno (a) ^[10] e estrutura de um nanotubo de carbono (b) ^[11]

Dentro da área de tecnologia de materiais, o carbono é amplamente utilizado. Sua forma mais estável, a do grafite, é muito utilizada como lubrificante sólido; já sob a forma de diamante, material de maior dureza conhecido atualmente, é muito utilizado na área de usinagem para fabricação de ferramentas de corte, pastas abrasivas para polimento, entre outros. O carbono também pode ser utilizado sob a forma de fibras; estas fibras de carbono apresentam propriedades mecânicas extremamente elevadas podendo atingir módulo elástico de até 530 GPa, além de apresentarem diâmetro e peso reduzidos, o que favorece sua utilização como materiais de reforço na produção de materiais compósitos ^[3, 12 - 14].

3.2. Materiais Compósitos

De modo geral, um material compósito é desenvolvido a partir da união de dois ou mais materiais diferentes, adicionados em proporções mensuráveis, de forma a criar outro material que apresente propriedades superiores às aquelas apresentadas pelos seus constituintes separados e que possua uma interface distinta entre os mesmos. As fases que constituem um material compósito podem ser divididas em fase matriz e fase reforço ^[15]. A matriz, seja ela metálica, cerâmica ou polimérica, possui caráter contínuo; sua função é envolver o reforço e compartilhar esforços com o mesmo, promovendo transferência de cargas, além de protegê-lo do ambiente exterior, sendo geralmente mais dúctil. O reforço possui caráter descontínuo e se apresenta disperso ao longo da matriz, seu papel é resistir a esforços que normalmente seriam suportados pela fase contínua; assim, os materiais de reforço são geralmente mais rígidos e resistentes que a matriz contribuindo, para o aumento da resistência mecânica do material final ^[16].

Como exemplos de materiais compósitos, podem ser citados os cascos de pequenas e médias embarcações, manufaturados em resinas sintéticas geralmente reforçadas por fibra de vidro; partes da fuselagem de aviões comerciais, como o Airbus 380 e Boeing 787 por exemplo, produzidas em resinas reforçadas por fibra de carbono; peças para indústria aeronáutica e aeroespacial elaboradas a base de resinas epóxi e fibras de aramida, entre inúmeros outros ^[17, 18].

3.2.1. Nanocompósitos

Uma tendência na área de materiais compósitos é a produção de materiais com reforço nano-estruturados ou, simplesmente, nanocompósitos. Nesses materiais, as interações entre os constituintes ocorrem em escala nanométrica ^[19].

Para que um material seja considerado nanocompósito, um de seus constituintes deve possuir ao menos uma dimensão compreendida na escala entre 1 e 100 nm ^[3, 20]. Durante anos as indústrias e os centros de pesquisas tem trabalhado com microcompósitos como, por exemplo, polímeros reforçados, porém, estes reforços possuem escala micrométrica e sua interface é muito próxima à da matriz polimérica. Já, no caso dos nanocompósitos, a escala do reforço é nanométrica o que proporciona uma enorme relação entre a área superficial e o volume do reforço, além de distâncias extremamente pequenas entre o polímero e o reforço e um número extremamente reduzido de defeitos e imperfeições estruturais. Considerando que os agrupamentos poliméricos possuem 40 nm de diâmetro e que as nanopartículas se apresentam nesta mesma ordem de magnitude, as interações moleculares polímero/nanopartícula devem resultar em nanocompósitos poliméricos com propriedades muito além das apresentadas por compósitos poliméricos convencionais ^[20, 21].

Atualmente existem várias nanoestruturas e nanopartículas disponíveis comercialmente. Dentre estas podem ser citadas as nanoargilas como a montmorilonita (MMT), os nanotubos de carbono (CNT), de sulfeto de

cobre (CuS) e de nitreto de boro (BN), nanofios de óxido de índio (In_2O_3), de zinco (ZnO) e de silício (SiO_2) (Fig. 3), entre inúmeros outros [3, 20, 22, 23].

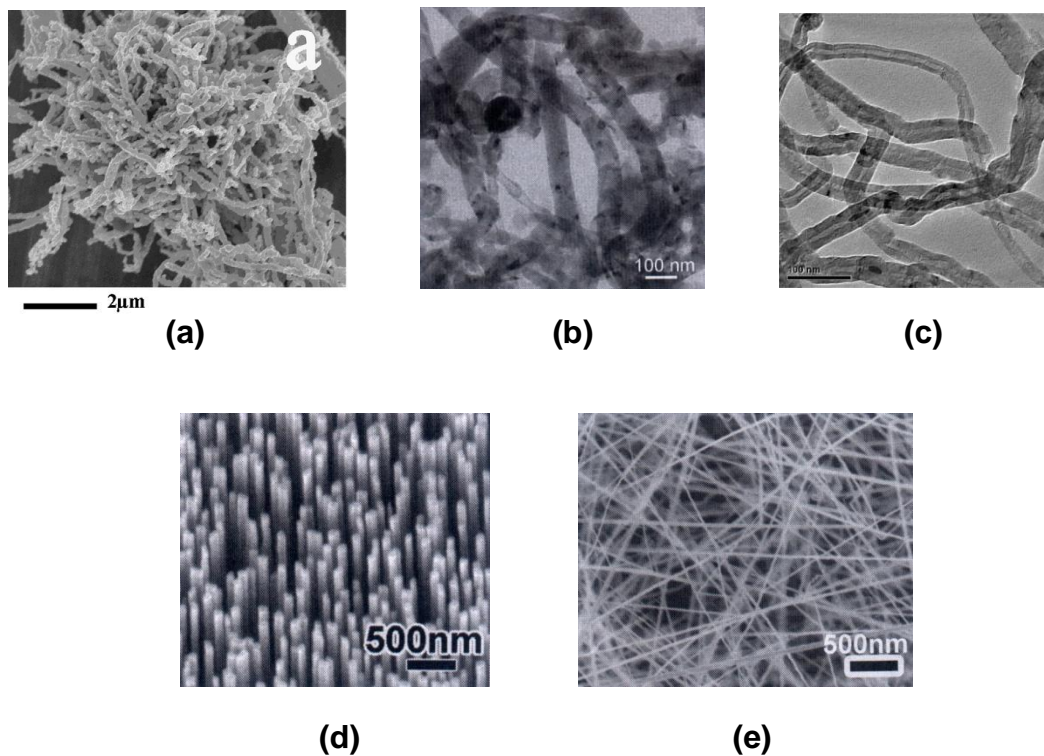


Figura 3 – Exemplos de nanopartículas e nanoestruturas (a) nanotubos de CuS [22], (b) nanotubos de BN [20], (c) nanotubos de carbono [23], (d) nanofios de ZnO e (e) nanofios de In_2O_3 [3]

3.2.2. Matriz Polimérica

Dentre as inúmeras variedades de matrizes poliméricas empregadas na produção de compósitos e nanocompósitos, umas das mais utilizadas, devido a sua versatilidade, são as resinas epoxídicas ou resinas epóxi. Dentre suas propriedades podem ser citadas: alta resistência à tração, boa resistência química a solventes, boas propriedades adesivas, estabilidade estrutural, além de baixo custo e facilidade de processamento [24, 25]. Tais propriedades

resultam do processo de reticulação da resina que se transforma em um material termorrígido com estrutura em forma de rede tridimensional de cadeias cruzadas [25, 26]. A característica básica das resinas epóxi provém da presença de grupos cíclicos formados por dois átomos de carbono ligados a um mesmo átomo de oxigênio, chamados grupos epoxídicos ou oxiranos [27]. A maioria destas resinas é formada a partir da reação entre epiclorigidrina e bisfenol A, sendo conhecidas como resinas de base éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) (Fig. 4) [28]. Estes compostos são copolímeros formados a partir da reação entre os oxiranos e um agente de cura, sendo as poliaminas os agentes mais utilizados, geralmente dietilenotriamina (DETA) ou trietilenotetramina (TETA). Quando a resina e o agente cura se misturam, os grupos amina reagem com os oxiranos formando ligações covalentes (ligações cruzadas). Cada grupo amina reage com um oxirano, assim estes copolímeros possuem alto nível de reticulações, fonte de sua elevada resistência mecânica.

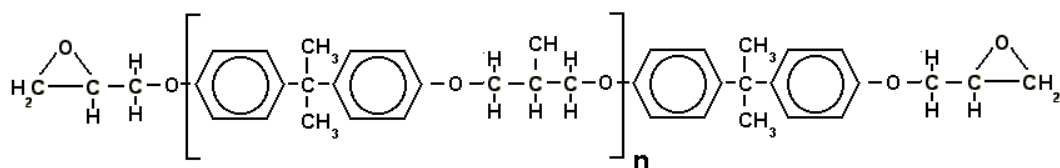


Figura 4 – Fórmula estrutural da resina de base éter diglicidílico de bisfenol A [29]

3.3. Nanotubos de Carbono

3.3.1. Propriedades

Dentre os nanomateriais pesquisados nos últimos anos, os nanotubos de carbono descobertos por Iijima em 1991, têm atraído interesse

especial. Isso se deve às propriedades apresentadas por estas nanoestruturas, tais como enorme área superficial (mais de 300 m²/g), razão de aspecto (quociente do diâmetro do nanotubo por seu comprimento) próximo de 1000, condutividade térmica aproximadamente três vezes superior à do diamante e elétrica 1000 vezes superior à de fios de cobre, resistência mecânica até 100 vezes superior à do aço e com apenas uma fração da densidade, módulo de elasticidade podendo alcançar 1 TPa, entre outras [3, 20, 8, 30 - 33].

Na área de nanomateriais, os nanotubos de carbono podem ser posicionados dentro do grupo de materiais com elevado potencial científico e industrial. Dentre as inúmeras aplicações estimadas para estas nanoestruturas podem ser citadas seu uso como eletrodos celulares, resistores quânticos, nanoestruturas para armazenagem de hidrogênio e outros gases, filamentos para microscopia eletrônica e produção de nanocompósitos [20].

3.3.2. Quiralidade

Estas propriedades surpreendentes estão diretamente vinculadas à geometria da estrutura atômica dos nanotubos, a qual é regada pela quiralidade do tubo, também chamada de helicidade (Φ). Este parâmetro geométrico dos CNT é definido em termos do ângulo quiral (θ) e do vetor quiral (C_h) que, por sua vez, é definido pelos índices (n) e (m), números inteiros denominados índices de Hamada. O vetor quiral é representado pela equação :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Onde (n) e (m) são os índices de Hamada, os quais representam o deslocamento sobre o eixo do vetor quiral na rede hexagonal, seguindo

movimentos paralelos aos vetores bases dessa rede, a_1 e a_2 [3, 34, 35]. Uma exemplificação desses parâmetros é representada na Figura 5.

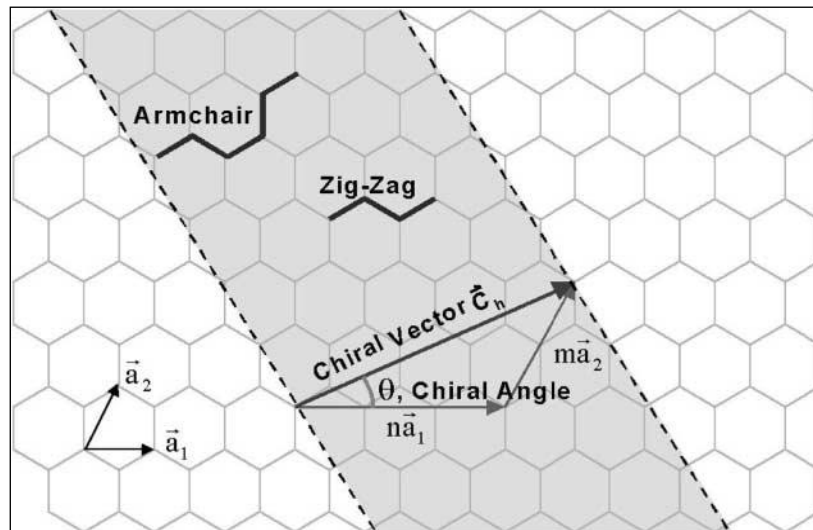


Figura 5 – Diagrama esquemático dos parâmetros que regem o “fechamento” de uma camada de grafeno na formação de um CNT [35]

O ângulo quiral (θ) é o ângulo estabelecido entre o vetor quiral e o vetor base a_1 , podendo variar de 0° a 30° . Quando os índices (n) e (m) são iguais e $\theta = 30^\circ$ o nanotubo será classificado como “*armchair*”, quando $m = 0$ e $\theta = 0^\circ$ este será classificado como “*zig-zag*” e quando θ estiver compreendido entre 0° e 30° o nanotubo será quiral, não apresentando simetria aparente [3, 35]. Na Figura 6 são apresentadas as helicidades conhecidas para os nanotubos.

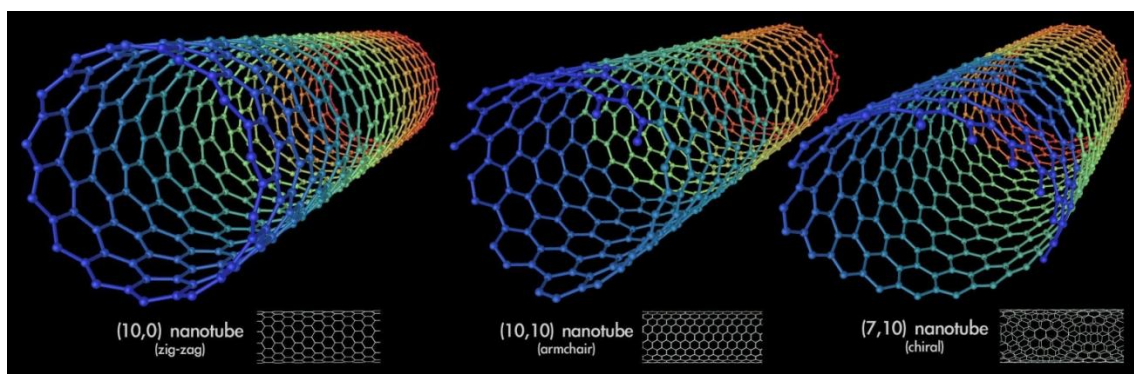


Figura 6 – Classificação dos nanotubos de carbono quanto à helicidade [adaptado de 36]

3.3.3. Tipos de Nanotubos

Nanotubos de carbono apresentam duas configurações básicas, nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), formados por uma única camada de grafeno, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), formados por quatro ou mais camadas. A Figura 7 apresenta a representação dessas estruturas. No entanto, devido ao aperfeiçoamento dos processos de produção, já é possível controlar o número de camadas presentes, sendo assim, também podem ser encontrados nanotubos de paredes duplas (DWCNT) e triplas (TWCNT), fato importante quando se leva em consideração que a variação na quantidade de camadas afeta as propriedades destes materiais [2, 30, 35, 37].

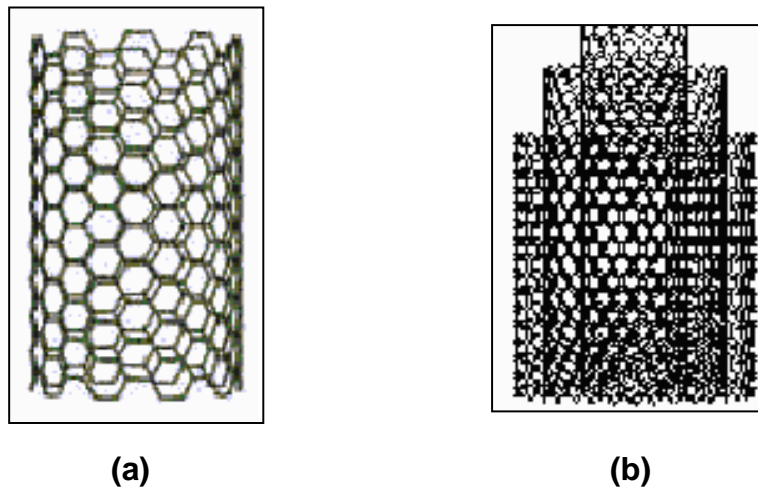


Figura 7 – Nanotubo de carbono de parede simples (a) e de paredes múltiplas (b) [30]

3.3.4. Métodos de Produção

Os CNT podem ser obtidos de formas diferentes. No entanto, todas elas se baseiam na produção de átomos de carbono sob a forma gasosa

superaquecida, através da evaporação de uma fase condensada a partir da qual estes átomos altamente energéticos se reagrupam formando nanotubos de carbono ^[3].

A primeira destas técnicas é o método pelo qual Iijima produziu os nanotubos ^[8], o processo de descarga de arco voltaico, onde são produzidas descargas elétricas entre dois eletrodos de grafite gerando temperaturas da ordem de 3700°C. O material é vaporizado e, ao se condensar, forma nanotubos de carbono, fulerenos, carbono amorfo e outras impurezas. Uma forma similar de produção descoberta posteriormente é a remoção por laser (*Laser Ablation*), onde um disco de grafite fixado dentro de um tubo de quartzo mantido a 1200°C é atingido por pulsos de laser focalizado. Ao atingir a superfície do disco, o pulso de laser vaporiza o grafite superficial formando nanotubos e impurezas, os quais são arrastados por fluxo constante de gás inerte (He, Ar, etc.) e condensados numa superfície refrigerada de cobre.

Contudo, tais técnicas além de muito onerosas também geram muitos subprodutos (carbono amorfo) e por esses motivos não são atrativas para produção em larga escala. Dessa forma, foi encontrado outro método de produção, a deposição química de vapor (CVD), nesse processo um composto carbônico gasoso, geralmente monóxido de carbono (CO), é misturado a um catalisador metálico, Fe, Ni, Co, Mo, ou ligas desses metais, e injetado em uma câmara aquecida a temperaturas em torno de 1000°C. A essa temperatura, o gás se decompõe e o carbono liberado adere às partículas do catalisador dando início ao crescimento dos nanotubos; ao final do processo o material é filtrado e coletado na outra extremidade da câmara. Através desse método de

fabricação foi possível produzir CNT com alto grau de pureza e em grandes quantidades [2, 3, 20, 35, 38, 39].

Apesar do constante aperfeiçoamento dos processos os CNT atualmente fornecidos comercialmente se encontram sob a forma de aglomerados (Fig. 8). Isso se deve principalmente às interações causadas por forças de van der Waals, uma vez que os nanotubos são constituídos unicamente por carbono com hibridização sp^2 [2, 30, 40].

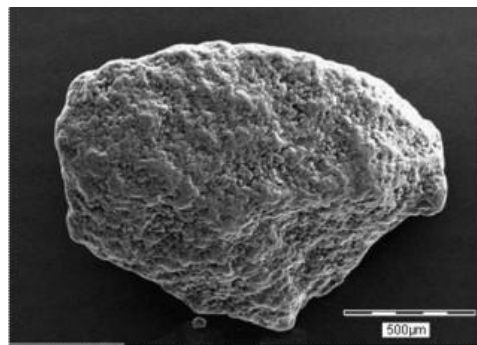


Figura 8 – Aglomerado constituído por emaranhado de nanotubos [41]

3.4. Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono

Inúmeras tentativas já foram feitas na busca por nanocompósitos com CNT que apresentassem propriedades (mecânicas principalmente) extremamente elevadas; porém, até o momento, a incorporação de CNT não resultou em valores muito elevados [42 - 45]. O resultado de todo esse trabalho foi a identificação dos principais problemas relacionados à obtenção dessas propriedades. Dentre fatores como interações interfaciais, dispersão, alinhamento, entre outros, o ponto chave para se alcançar melhores propriedades tem sido considerado o baixo nível de dispersão dos nanotubos

[30, 32, 46 - 50]. Sendo assim, inúmeros trabalhos têm focado seu empenho nesse ponto [46 - 50].

Resumidamente, se pode englobar os processos de dispersão atuais em duas técnicas, as que utilizam energia ultrassônica para promover a dispersão e as que empregam forças mecânicas de cisalhamento. Também, podem ser feitas variações nessas técnicas, como a adição de solventes em alguma parte do processo ou a funcionalização dos nanotubos pré-processamento [30, 32, 35, 51 - 53].

Um dos processos mais utilizados é a sonificação, que consiste da aplicação direta de energia ultrassônica às amostras, fazendo com que as partículas presentes na matriz se separem e se espalhem, porém esse método é recomendado apenas para aplicações em materiais de baixa viscosidade [50, 52]. O princípio básico de funcionamento do processo consiste na emissão de ondas de alta e baixa pressão de maneira alternada. Essas ondas levam a formação de bolhas muito pequenas. Quando estas bolhas entram em colapso (cavitação) são geradas altas forças de cisalhamento hidrodinâmico em torno da região da bolha. Partículas presentes nessa região de colapso serão forçadas umas contra as outras de forma a colidir ou tenderão a se separar, dependendo da posição da bolha e das partículas [52].

Existem vários métodos capazes de promover forças de cisalhamento, cada um possuindo peculiaridades próprias, dentre eles podem ser citados os processos de extrusão, injeção e calandragem.

Hernández-Pérez *et al* [54] aplicou um método combinado de 2h de banho ultrassônico seguido de 2 h de estiramento magnético para a dispersão de 1% em massa de MWCNT em matriz epóxi. Os valores máximos de resistência à

tração e módulo de elasticidade encontrados foram de 47,9 MPa e 1,9 GPa, respectivamente, o que representa, em relação ao epóxi puro, apenas um leve aumento nas propriedades, sendo que a problemática em se atingir aumentos maiores de propriedades foi atribuído a dificuldade de dispersão dos nanotubos.

Kim e colaboradores ^[55] avaliaram o efeito da modificação da superfície de MWCNT. Para tanto, 1% em massa de nanotubos foram tratados em solução de ácido sulfúrico e nítrico (H_2SO_4/HNO_3) a 100°C seguido de aquecimento em octadecilamina a 120°C durante cinco dias a fim de se obterem nanotubos amino-funcionalizados, que eram então submetidos à sonificação por 30 min. Após a sonificação os CNT funcionalizados foram irradiados por plasma contendo 1% de O_2 durante 1 min; por fim, os nanotubos foram sonificados em etanol por duas horas e só então adicionados à resina epóxi. Os autores reportaram aumentos tanto na resistência a tração quanto na deformação e no módulo de elasticidade, 58 MPa, 5,22% e 1,61 GPa, respectivamente, quando comparados aos valores da resina pura (26 MPa, 2,33% e 1,21 GPa, respectivamente). Com base nestes resultados e em análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) (Fig. 9), os autores consideraram que os CNT foram bem dispersos na matriz e apresentaram forte ligação interfacial com a mesma, resultado dos processos de modificação da superfície das nanoestruturas. No entanto, os aumentos obtidos nas propriedades ainda ficaram muito distantes dos CNT.

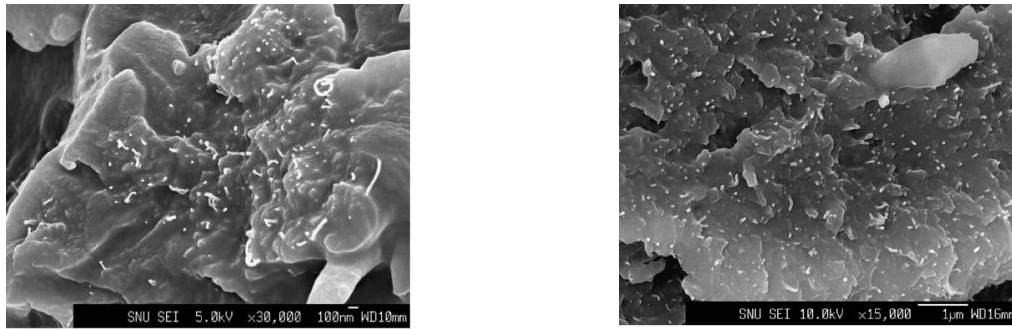


Figura 9 – Micrografias da superfície de fratura dos nanocompósitos contendo CNT com superfície modificada ^[55]

No trabalho de Loos et al.^[56], foi aplicado um método de dispersão em acetona de 0,1% e 0,25% em massa de SWCNT através de agitação magnética juntamente com sonificação por 1h. Após o processo, o solvente foi evaporado, a massa de resina epóxi adicionada e a mistura reprocessada por agitação magnética e sonificação durante 1h. Os valores máximos encontrados foram de 45,5 MPa (0,1%) e 45,1 MPa (0,25%) para resistência à tração e 2,5 GPa (0,1%) e 2,6 GPa (0,25%) para módulo de elasticidade. Tais valores representam, em relação ao epóxi puro (42,1 MPa e 2,4 GPa), aumentos de 7% em módulo de elasticidade e 8% em resistência à tração. A problemática para se extrair um melhor potencial dos reforços foi atribuída à dispersão dos nanotubos e a interações interfaciais fracas.

No estudo de Song *et al* ^[57], três concentrações de MWCNT foram avaliadas quanto ao nível de dispersão. Amostras contendo 0,50%, 1,00% e 1,50% em massa de nanotubos foram elaboradas por duas rotas diferentes. Na primeira abordagem, cada amostra foi dispersa em etanol por sonificação durante 2h, em seguida, a suspensão foi adicionada à resina epóxi e submetida às 1h de sonificação a 80°C. Após o processo de sonificação, a mistura final

permaneceu cinco dias em estufa à vácuo para remoção de bolhas e do solvente. Por fim, o agente de cura foi incorporado ao sistema através de agitação magnética e sonificação durante 15 min. Na segunda abordagem, as três concentrações de CNT foram adicionadas diretamente à resina e submetidas à sonificação.

As avaliações do nível de dispersão foram feitas com base em resultados qualitativos. As investigações nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos revelaram que os nanotubos dispersos sem solvente apresentaram aumento nos valores de módulo elástico com o aumento da concentração de CNT, porém houve redução nos valores de resistência a tração. Já, para as amostras dispersas com o auxílio de etanol foi observado comportamento inverso, redução nos valores de módulo e aumento nos valores de resistência à tração com o aumento da concentração de nanotubos. Tal fato foi atribuído à fraca interação entre a carga e a matriz.

Outros estudos ^[58 - 62] reportaram que sistemas formados por CNT e matrizes poliméricas apresentam ligações interfaciais fracas e que a transferência de carga do polímero para os nanotubos não é grande o suficiente para causar o rompimento dos mesmos; dessa forma ocorre apenas o arrancamento destes da matriz. Também, no caso dos MWCNT, pode estar ocorrendo outro fenômeno, a movimentação telescópica das camadas de nanotubos ou efeito “*sheath and sword*”. Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) revelaram a presença de aglomerados (Fig. 10). Estes aglomerados estariam reduzindo o efeito de reforço dos nanotubos, pois atuariam como impurezas em meio à resina, fato que justificaria as variações encontradas nas propriedades

mecânicas, uma vez que estes aglomerados estavam presentes em maior quantidade nas amostras processadas sem etanol.

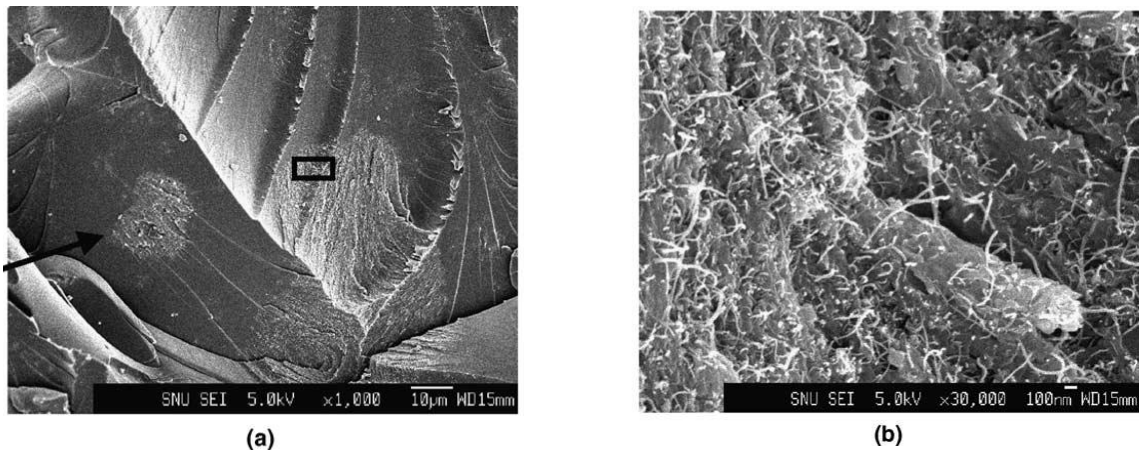


Figura 10 – Aglomerados presentes nas amostras (a) e detalhe (b) [57]

No trabalho de Prolongo *et al* [63] foram avaliadas varias metodologias na busca por melhores níveis de dispersão de 0,50% em massa de nanofibras de carbono (CNF) em compósitos com resina epóxi (DGEBA). Um fator interessante, além das técnicas empregadas na preparação dos nanocompósitos, foi a utilização de microscopia óptica, com luz transmitida, para se comparar o nível de dispersão entre as amostras.

A sistemática de preparação das amostras seguia praticamente os mesmos padrões empregados na produção de nanocompósitos CNT/epóxi. Foram utilizados dois tipos de nanofibras, CNF puras (sem modificação) e DDM - CNF (fibras amino-funcionalizadas com 4,4 - metilenodianilina). A partir destes materiais os autores criaram dois métodos de misturas, o concentrado e o diluído.

O método concentrado consistiu na adição direta de nanofibras à resina epóxi, enquanto o método diluído empregou solventes para tentar melhorar a

dispersão das nano cargas. Neste método foram utilizados dois solventes: tetrahidrofurano (THF) e clorofórmio (CHCl_3); as nanofibras foram adicionadas aos dois solventes de forma a se obterem quatro suspensões, duas contendo CNF e outras duas contendo DDM - CNF.

Após as formulações dos dois métodos, estes foram processados por rotas específicas para se determinar qual metodologia seria a mais adequada. Inicialmente as suspensões (solvente + nanofibras) passaram por agitação magnético a temperatura de 50°C durante 45 minutos e em seguida foram sonificadas por mais 15 minutos; por fim, a resina foi adicionada ao sistema, e este foi submetido à sonificação durante uma hora. Após estes processos, a solução resultante ainda foi processada a velocidade de 200 rotações por minuto (rpm) com temperatura de 85°C durante 45 minutos em misturador mecânico.

Encerrado o processo de mistura mecânica, no caso das misturas com DDM - CNF, a solução final passou ainda por agitação magnética a 85°C para promover a evaporação dos solventes, sendo em seguida submetida a tratamento de pré-cura durante uma hora a 130°C na tentativa de melhorar a reatividade dos grupos funcionais das DDM - CNF com a resina. Ao final do processamento o agente de cura foi misturado às amostras através de agitação magnética a temperatura de 150°C . O processo de cura ocorreu em duas etapas, primeiramente as misturas foram depositadas em um molde metálico e aquecidas a 150°C durante três horas, em seguida a temperatura foi elevada para 180°C e as amostras permaneciam a esta temperatura por mais uma hora.

Para determinar os níveis de dispersão atingidos através das diferentes técnicas de processamento, os autores analisaram as amostras através de microscopia óptica com luz transmitida, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

As imagens obtidas por microscopia óptica (Fig. 11) revelaram que o solvente mais eficaz foi o clorofórmio, que as DDM - CNF apresentaram maior dispersão em relação as CNF não funcionalizadas e que o tratamento de pré-cura apresenta efeito positivo sobre as amostras funcionalizadas, induzindo as interações entre os grupos epóxi da resina e os grupamentos amina das DDM - CNF. Mostraram também que a temperatura de processamento apresenta influência considerável sobre as misturas, uma vez que as amostras processadas a 60°C apresentaram maior grau de dispersão em relação às amostras processadas a temperatura ambiente.

Outro ponto destacado pelos autores foi o fato de que os processos de agitação magnética e sonificação, juntos, não foram totalmente eficientes para promover a dispersão das nanofibras, sendo necessária a aplicação de um processo secundário em um misturador mecânico para promover maior nível de dispersão.

Por fim, avaliando os comportamentos apresentados pelas amostras nas diferentes condições de processamento, os autores determinaram que a rota mais eficaz para obtenção de alto grau de dispersão seria um sistema de processamento conjunto; constituído pela utilização de nanofibras amino - funcionalizadas, processo de dissolução em clorofórmio, agitação magnética conjunta com sonificação, processamento mecânico e, por fim, tratamento de pré-cura.

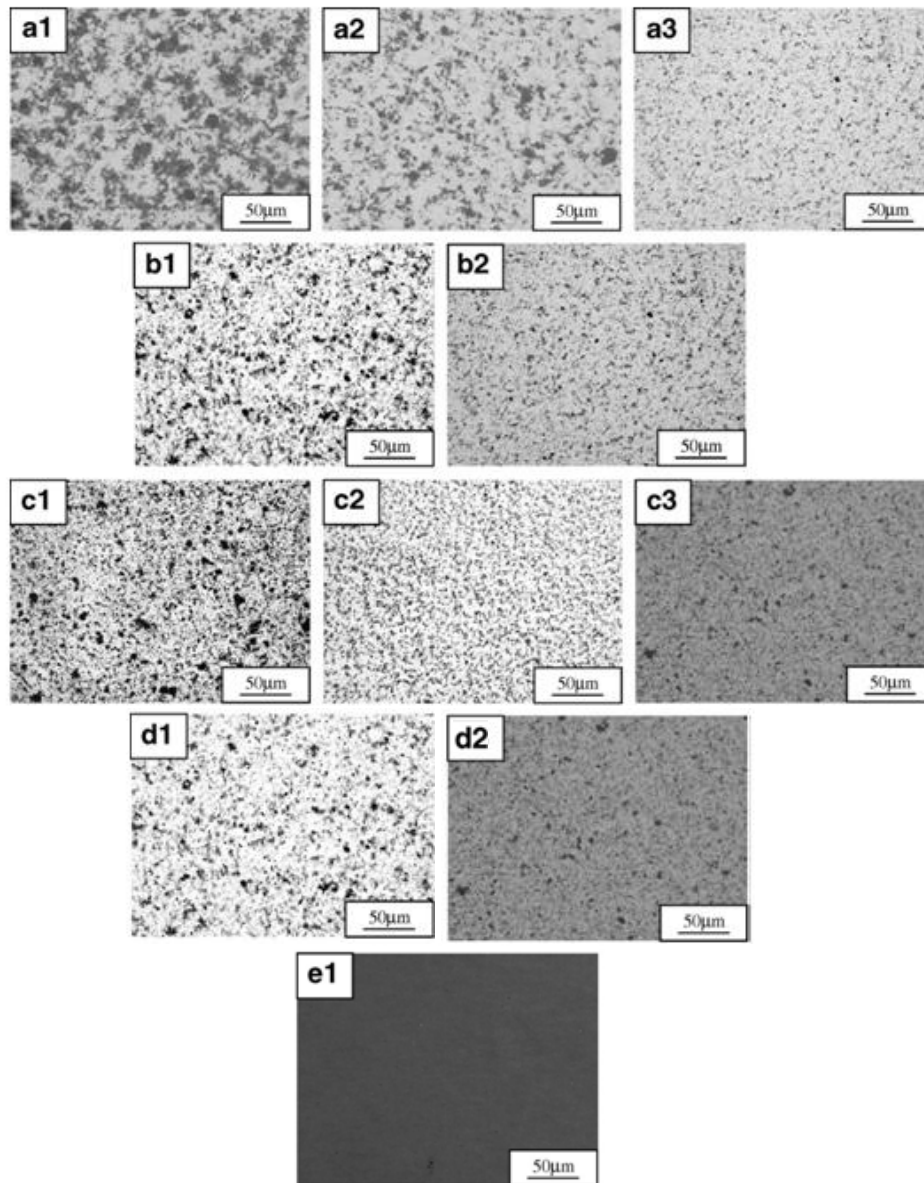


Figura 11 – Avaliação do nível de dispersão das amostras por microscopia óptica, método concentrado (a1), método diluído com THF (a2), método diluído com CHCl_3 (a3), processamento a temperatura ambiente (b1), processamento a 60°C (b2), somente agitação magnética (c1), agitação magnética e sonificação (c2), agitação magnética, sonificação e processamento mecânico (c3), CNF sem modificação (d1), CNF funcionalizadas (d2) e sistema conjunto (e1) constituído pela união das metodologias (a3 + b2 + c3 + d2 + processo de pré-cura a 130°C / 1h) [adaptado de 63]

Pela comparação das imagens na Figura 11, os autores puderam determinar quais amostras estavam mais bem dispersas, sendo a amostra (e1) a que apresentou maior nível de dispersão. Contudo, mesmo após a aplicação deste sistema conjunto, investigações de SEM e TEM identificaram a presença de pequenas aglomerações com tamanho médio inferior a 1 μm . Em relação as propriedades dos nanocompósitos, análises dinâmico-mecânicas (DMA) apresentaram valores de módulo de armazenamento (G') entre 2,2 GPa e 2,6 GPa, sendo que o valor de 2,2 GPa foi obtido para a resina pura ^[63].

Estes resultados demonstram que mesmo após a aplicação de um elaborado sistema de processamento e da obtenção de alto grau de dispersão, não foram obtidos aumentos expressivos nestas propriedades.

Gojny *et al* ^[64] avaliou o processo de calandragem quanto a sua eficiência na dispersão em resina epóxi de 0,1% em massa de DWCNT amino-funcionalizados. O procedimento foi dividido em duas etapas; inicialmente os nanotubos foram misturados manualmente com a resina e em seguida adicionados a uma calandra de três rolos (Fig. 12), sendo que a distância entre estes era de 5 μm e cada um operava a uma velocidade diferente; o primeiro a 20 rpm, o segundo a 60 rpm e o terceiro a 180 rpm. O sistema foi processado por 2 min e os resultados apresentados apontaram valores de 63,6 MPa para tensão máxima, 7,65% de deformação na ruptura e 3,5 GPa para módulo de elasticidade, enquanto a resina pura apresentou 63,8 MPa de tensão máxima, 7,35% de deformação na ruptura e 3,29 GPa de módulo de elasticidade.

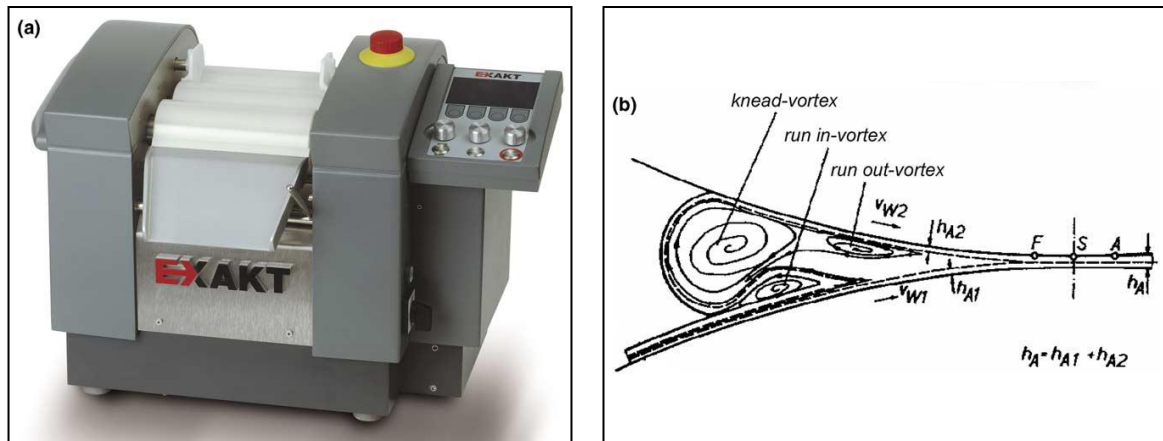


Figura 12 – Calandra de três rolos (a) e representação do processo de calandragem (b) [64]

Levando em conta os valores obtidos, e o nível de dispersão encontrado nas micrografias (Fig. 13) os autores concluíram que o processo de calandragem é apropriado para promover o desemaranhamento e a dispersão de CNT em epóxi, uma vez que as intensas forças de cisalhamento geradas durante o processamento parecem afetar todo o volume da amostra. Porém, o processo ainda requer ajustes nos parâmetros para que seja possível melhorar as propriedades finais dos nanocompósitos.

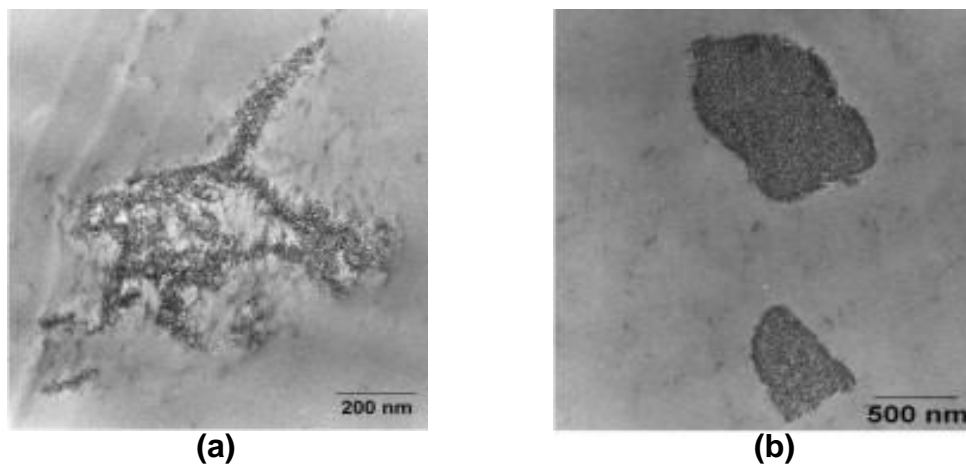


Figura 13 – Micrografias dos aglomerados resultantes do processo de calandragem (a) e de sonificação (b) [64]

Ao comparar as micrografias de suas amostras, os autores puderam avaliar os processos de sonificação e calandragem quanto à dispersão de CNT. Estes observaram que as intensas forças de cisalhamento geradas pelo processo de calandragem, apresentaram atuação mais marcante em relação às forças geradas pela técnica de sonificação. Essa diferença foi atribuída aos diferentes mecanismos de propagação de tais forças ^[64].

Para compósitos poliméricos com CNT, grandes variações nas propriedades já foram relatadas. Muitas vezes trabalhos diferentes, onde foram utilizadas quantidades idênticas de nanotubos, relatam aumentos muito distintos nas propriedades ^[54, 59, 65]. Allaoui *et al* ^[59] reportaram aumento de 100% nos valores de módulo de elasticidade com a adição de 1% em massa de CNT à resina epóxi. Já Hernández-Pérez *et al* ^[54] não obtiveram aumentos substanciais com a adição da mesma quantidade de CNT.

Valores tão variados de propriedades, determinados após metodologias diferentes de dispersão, levaram à investigação do efeito dos nanotubos sobre o processo de cura de sistemas epóxi/CNT ^[66 - 75]. Kim *et al* ^[67] avaliaram as propriedades mecânicas de misturas epóxi/MWCNT. Estas avaliações se basearam na determinação do nível de dispersão a partir da cinética de cura de sistemas contendo 0,1%, 0,2% e 0,3% de MWCNT dispersos por sonificação em resina epóxi (DGEBA). Para avaliar apenas os parâmetros da dispersão, não foi efetuado nenhum processo de funcionalização. O grau de dispersão das amostras foi determinado pela diferença entre a entalpia de reação destas e a entalpia estimada para sistemas com dispersão ideal determinada pelos próprios autores em trabalho anterior ^[66]. Foram realizadas análises de DSC para determinação das entalpias envolvidas no processo de cura das amostras

epóxi/MWCNT. Os resultados encontrados indicaram que, dependendo do nível de dispersão, amostras com concentrações menores de CNT podem apresentar módulos superiores em relação a amostras com concentrações maiores. Foi demonstrado também que os aglomerados não possuem o mesmo efeito de reforço que CNT individuais e que tempos maiores de sonificação podem levar a níveis melhores de dispersão; porém, também podem danificar os CNT, afetando diretamente as propriedades mecânicas. Os autores determinaram como ponto chave para se alcançar melhores propriedades como sendo a quantidade de partículas dispersas homogeneamente e não a concentração absoluta de CNT ^[67].

Zhou et al ^[71] avaliaram o efeito de MWCNT sobre a cura de resina epóxi (DGEBA) através da técnica de DSC dinâmico, com velocidades de aquecimento de 10°C/min, 15° C/min e 20° C/min. Seus resultados apontaram uma aceleração do processo de cura, pois as reações ocorreram em temperaturas inferiores às da resina pura, o que foi atribuído à elevada condutividade térmica dos CNT. Indicaram também que nos estágios iniciais do processo de cura, os nanotubos atuam como catalisadores, reduzindo a energia necessária para que ocorram as reações de reticulação (energia de ativação). Porém, em estágios posteriores, a mobilidade das cadeias da resina diminui devido ao impedimento estérico causado pelo aumento do comprimento destas e pela presença de CNT dispersos. Uma vez que o sistema requer mais energia para se movimentar (continuar as reações), nestes estágios da reticulação ocorre o aumento da energia de ativação; no entanto, este aumento também se deve à barreira imposta pelos CNT ao processo de reticulação, o que também diminui a quantidade de ligações cruzadas. Considerando que os

aglomerados seriam menos eficientes em promover o bloqueio de ligações cruzadas e que, por tanto, teriam efeito mínimo sobre os valores de entalpia de reação, o aumento dos valores de energia de ativação indicaria maior nível de dispersão.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais utilizados

A matriz polimérica e o agente de cura utilizados na produção dos nanocompósitos foram a resina epóxi ARALDITE[®] GY 251 (DGEBA) e o agente de cura REN HY 956 BR (TETA), respectivamente, ambos produzidos pela empresa HUNTSMAN[®] LTDA.

Os MWCNT, produzidos através do processo de deposição química de vapor (CVD), foram fornecidos sob a forma de aglomerados pela empresa BAYER[®] sob a designação Baytubes[®] C150 P. Apresentando mais de 95% de pureza, diâmetro interno entre 2 nm e 6 nm e diâmetro externo entre 5 nm e 20 nm. O comprimento mínimo dos nanotubos era de 1 μm podendo atingir mais de 10 μm , sendo constituídos por grupos de 3 a 15 camadas ^[41].

4.2. Métodos

4.2.1. Avaliações Preliminares de Mistura

A metodologia empregada na elaboração das amostras sonificadas foi baseada em trabalhos anteriores realizados no laboratório de polímeros da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) em Joinville ^[36, 76].

Em relação às amostras de dispersão mecânica, existem diferentes processos e equipamentos capazes de gerar as forças de cisalhamento necessárias à dispersão dos CNT. Dentre os principais processos estão

extrusão, injeção e calandragem. Devido à pequena quantidade de nanotubos disponíveis para a realização deste trabalho, e ao fato de a resina utilizada possuir viscosidade baixa, nenhum desses processos poderia ser empregado.

Inicialmente foi proposta uma metodologia de mistura dividida em duas etapas. Primeiramente era utilizado um misturador com hélices (Fig. 14) a fim de se obter de uma pré-mistura formada por resina epóxi, surfactante e solvente. Em seguida, essa pré-mistura era processada em misturador do tipo HAAKE (Fig. 15) juntamente com os CNT.



Figura 14 – Misturador com hélices

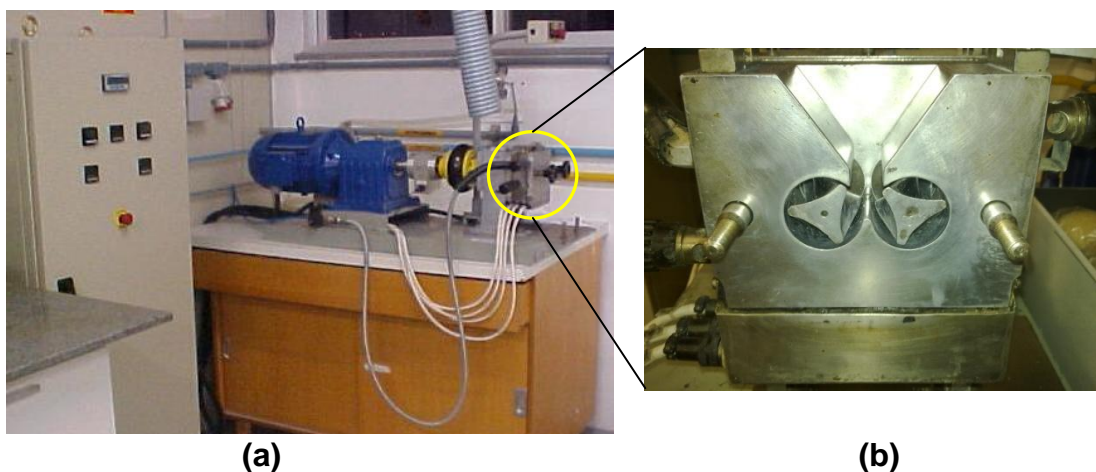


Figura 15 – Misturador adaptado tipo HAAKE (a) e câmara de misturas (b)

A utilização de solventes e surfactantes é uma prática comum em vários trabalhos citados na literatura ^[45, 53, 64, 65], portanto inicialmente havia a intenção de se utilizar estas substâncias. Contudo, esta metodologia se mostrou insatisfatória visto que o misturador, mesmo a baixas velocidades (250 rpm), incorpora muito ar à mistura, causando muitas vezes a elevação de pequenas bolhas de epóxi para fora do recipiente de mistura. Além disso, o número de processamentos e ensaios que seriam necessários para a obtenção dos nanocompósitos não era compatível com a quantidade de CNT disponível. Assim, se optou por não avaliar a atuação de surfactantes e solventes sobre os nanocompósitos.

Foram, então, determinados os parâmetros mais relevantes no processamento das misturas, o tempo de processamento, a concentração de CNT, a amplitude (potência) de sonificação e a velocidade de processamento mecânico. Buscando uma comparação mais adequada entre os processos de mistura, os únicos parâmetros que sofreram variação de uma técnica para outra foram a amplitude de sonificação e a velocidade de processamento, condições que são próprias de cada equipamento.

Após algum tempo, o misturador HAAKE também foi abandonado devido a perdas no processo superiores a 50% do volume das amostras. O misturador adotado então foi do tipo DRAIS, possuindo câmara de misturas com volume maior e dispendo de maiores velocidades de processamento, além de níveis de perda aceitáveis (18,5% p/p).

A metodologia adotada inicialmente para a cura das amostras também foi desenvolvida com base nas pesquisas anteriores do laboratório de polímeros da UDESC – Joinville ^[36, 76]. A técnica consistiu na cura da resina em moldes

abertos de silicone, em estufa à vácuo. Esta técnica apresentou alguns problemas como, por exemplo, o vazamento da resina para fora do molde, resultando em perda das dimensões dos corpos-de-prova. Para evitar este problema, o ciclo de cura foi dividido em cura e pós-cura com base em trabalhos encontrados na literatura [77, 78].

Outro problema encontrado foi a quantidade de bolhas presentes nos corpos-de-prova após a cura. Como o processo de gelificação tinha início logo após o processamento, a quantidade de ar incorporado à mistura era muito grande e o processo de cura ocorria antes que este gás difundisse para fora do sistema. Na indisponibilidade de estufas à vácuo, foi observado que as bolhas presentes no sistema se difundiam em 24h, assim, as amostras processadas tiveram de ser estocadas por esse período antes de se iniciar o processo de cura.

Como resultado de todos esses fatores, as rotas de misturas foram estabelecidas conforme descrito nos subitens 4.2.2.1., 4.2.2.2. e 4.2.3.

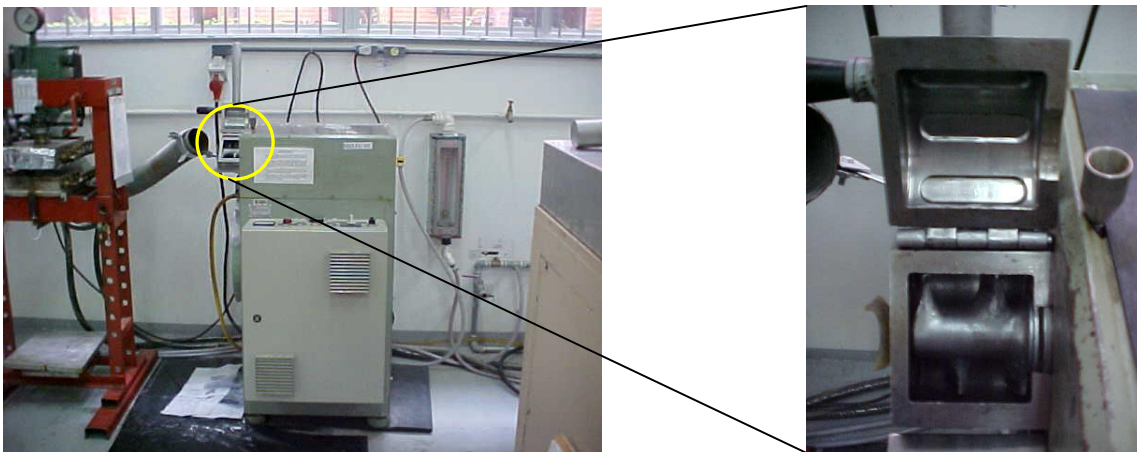
4.2.2. Preparação dos Nanocompósitos

4.2.2.1. Dispersão Mecânica

As amostras de dispersão mecânica foram preparadas no laboratório de polímeros da Universidade de Caxias do Sul (UCS). O processo consistiu da adição de 0,25% em massa de MWCNT a 80g de resina, sendo que tal processo se deu em três etapas. Em um primeiro momento foi pesado 75% da massa de resina, em seguida foi adicionada a massa de CNT correspondente

e, por fim, o restante da massa de resina de forma a cobrir os MWCNT. Dessa forma, as nanoestruturas ficam “encapsuladas”, o que minimiza perdas durante sua transferência para a câmara de misturas.

Para o processamento foi utilizado o misturador do tipo DRAIS (Fig. 16), aplicando-se dois parâmetros de tempo de processamento (10 e 20 min) e três velocidades (1000, 3000 e 5000 rpm), sendo registrada a temperatura da mistura antes e após o processo. As amostras processadas foram retiradas da câmara de misturas e estocadas para posterior confecção de corpos-de-prova. Todos os procedimentos descritos iniciaram à temperatura ambiente. A Figura 17 apresenta um esquema com a classificação das amostras de dispersão mecânica.



(a)

(b)

Figura 16 – Misturador DRAIS (a) e câmara de misturas (b)

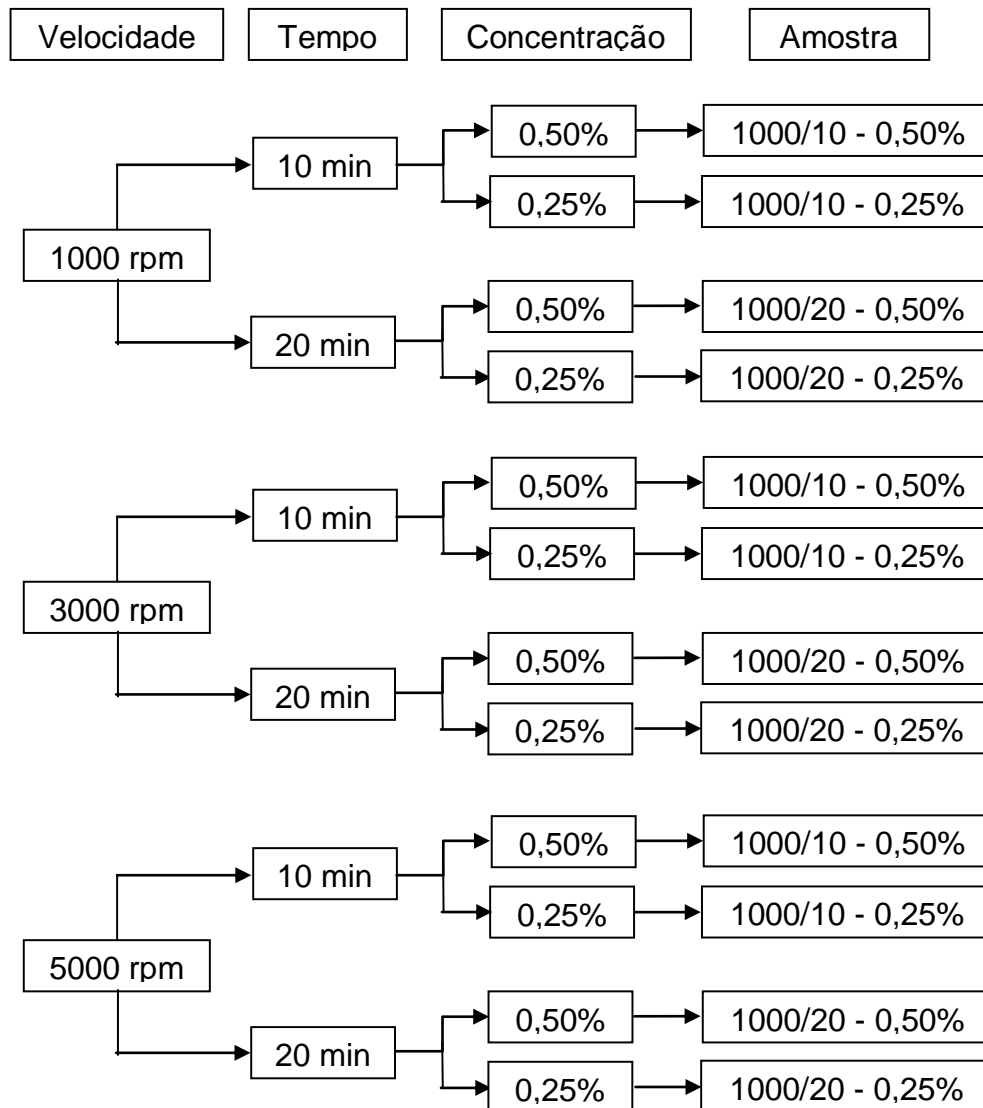


Figura 17 – Esquema de classificação das amostras de dispersão mecânica

4.2.2.2. Dispersão por Sonificação

As amostras sonificadas foram preparadas no laboratório de polímeros da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) em Joinville. Como nas amostras processadas no DRAIS, foram adicionados 0,25% em massa de nanotubos a 80g de resina, seguindo o mesmo procedimento de três etapas. O processo de sonificação (Fig. 18) foi realizado utilizando sonificador marca SONICS, modelo VCX 750 com os mesmos parâmetros de tempo das

misturas processadas no DRAIS e duas amplitudes de sonificação (20% e 30%) [36, 76] medidas em relação à capacidade máxima do equipamento (750W), também registrando a temperatura antes e após o processo de mistura.

Após a sonificação as amostras foram estocadas para posterior confecção de corpos-de-prova. A Figura 19 apresenta um esquema com a classificação das misturas sonificadas.



Figura 18 – Processo de sonificação

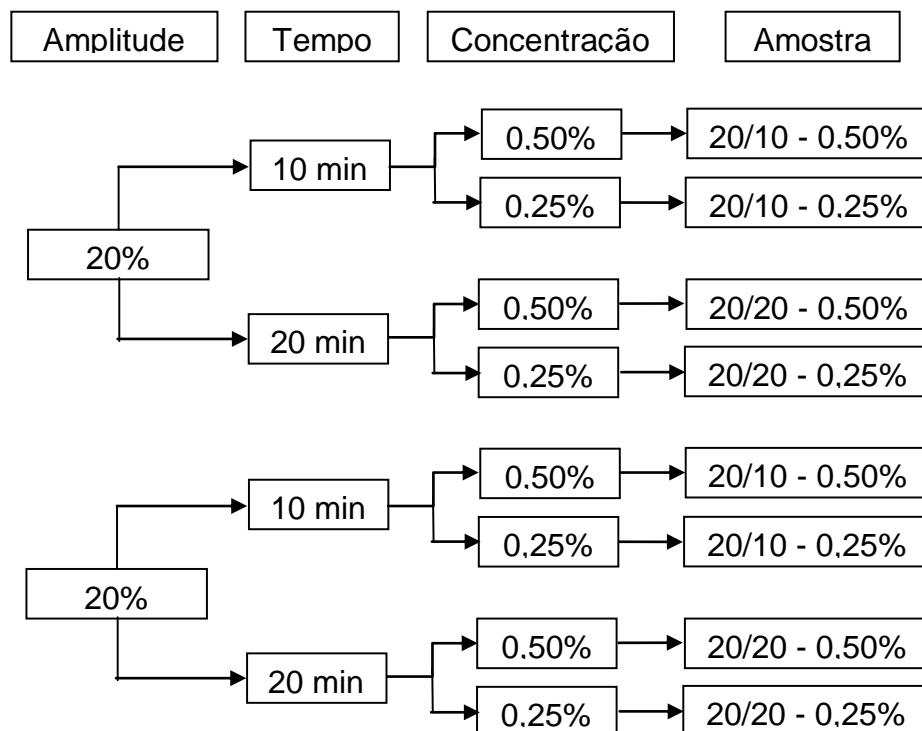


Figura 19 – Esquema de classificação das misturas sonificadas

4.2.3. Confeção dos Corpos-de-prova

Para a obtenção dos corpos-de-prova, as amostras foram aquecidas a 70°C durante 1h, promovendo redução da viscosidade, o que facilita a mistura do agente de cura na amostra e minimiza a quantidade de ar remanescente durante o processo de moldagem. O agente de cura (TETA) foi adicionado, em proporção de 5:1 (resina : agente de cura) em massa, às amostras ainda aquecidas. Em seguida, as mesmas foram vertidas em moldes de silicone no formato dos corpos-de-prova (ASTM D638 – Tipo I). Para o processo de cura, os moldes permaneceram a temperatura ambiente por 48h. Após esse período, os corpos-de-prova foram removidos dos moldes e transferidos para uma estufa onde permaneceram por mais 24h a 60°C para pós-cura.

4.2.4. Ensaios de Tração

Devido ao fato deste trabalho ter sido desenvolvido em duas instituições diferentes, os testes mecânicos de tração tiveram de ser realizados em duas máquinas de ensaios universal EMIC[®], modelo DL 30000 (UDESC) e DL 2000 (UCS). A norma utilizada foi a ASTM D638 para corpos-de-prova do Tipo I, a velocidade de travessa de 5 mm/min e com uso de extensômetro.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Micrografias das superfícies de fratura dos corpos-de-prova foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura ZEISS[®] modelo DSM 940A (UDESC) e SHIMADZU[®] modelo SSX-500 (UCS), após recobrimento com ouro.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As micrografias das amostras foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS® modelo W503S em cooperação com o centro de microscopia eletrônica e micro-análise da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA).

4.2.7. Cinética de cura - Cálculo das Energias de Ativação

Investigações da cinética de cura dos sistemas foram realizadas a fim de se verificar a influência dos nanotubos no processo de reticulação da resina. Para tanto, foram calculadas as E_a dos nanocompósitos utilizando-se a metodologia Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [79, 80]. Este método isoconversional permite calcular a E_a a partir dos resultados de análises de DSC, por exemplo, realizados a diferentes taxas de aquecimento, sem que haja a necessidade de se conhecer a ordem de reação. Assim, foram realizadas análises de DSC utilizando um equipamento SHIMADZU® modelo DSC-50, empregando quatro taxas de aquecimento diferentes, 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min.

4.2.8 Análise do nível de dispersão por transmissão de luminosidade

A fim de se investigar o nível de dispersão aparente proporcionado por cada condição de processamento, foi desenvolvida uma metodologia que possibilitasse a identificação de aglomerados no interior dos corpos-de-prova. Essa metodologia consistiu da fixação de uma amostra em um anteparo

posicionado a 30 cm de uma fonte de luz de 500 W, de forma que a luminosidade atravessa-se apenas o corpo-de-prova e não o anteparo. A luz transmitida através da amostra era captada por uma câmara fixada a 40 cm do anteparo, fornecendo imagens do nível de dispersão da amostra. A Figura 20 mostra uma representação do processo de aquisição de imagem.

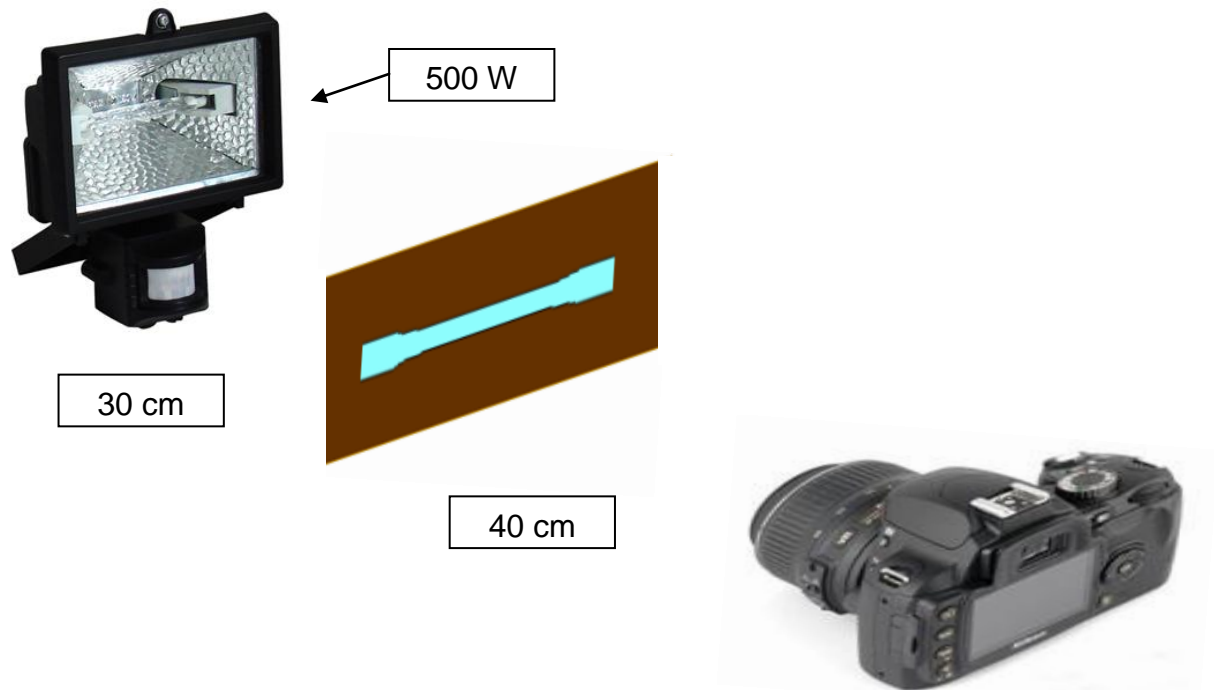


Figura 20 – Representação do método de determinação do nível de dispersão por transmissão de luminosidade

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Processamento dos nanocompósitos

Ambos os métodos avaliados apresentaram especificidades advindas dos diferentes equipamentos empregados no processamento das amostras epóxi/CNT. No entanto, se observou que tanto nas misturas processadas no DRAIS quanto nas sonificadas houve aumento de temperatura durante o processamento e, por consequência, redução na viscosidade das misturas.

Com base nessa constatação, foram medidas as temperaturas antes e após o processamento das amostras conforme representado nas Figuras 21 e 22. Esse fator se apresentou com maior intensidade nas amostras de dispersão mecânicas processadas a 5000 rpm, as quais eram retiradas da câmara de misturas com uma seringa, enquanto as outras amostras eram coletadas com o auxílio de uma espátula.

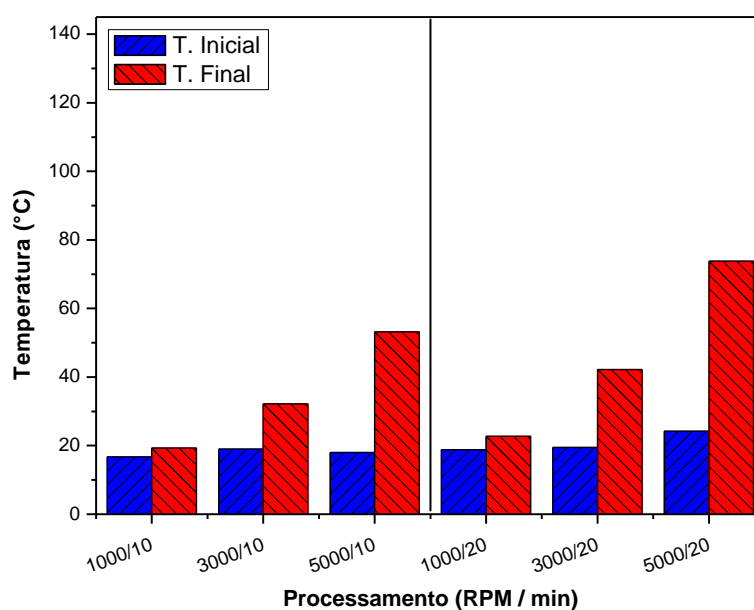


Figura 21 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras de dispersão mecânica contendo 0,25% de CNT

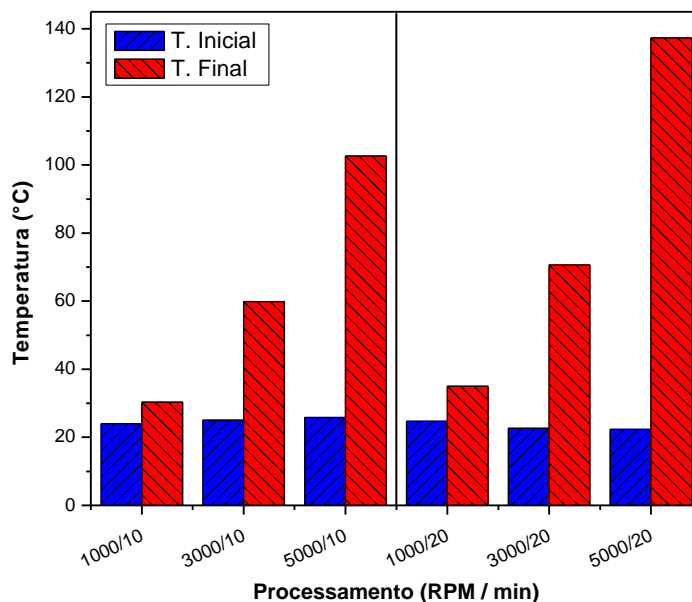


Figura 22 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras de dispersão mecânica contendo 0,50% de CNT

Uma relação das temperaturas, antes e após o processamento, é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Temperaturas antes (T_0) e após (T_f) o processamento mecânico das misturas epóxi/MWCNT

Amostra	0,25% de CNT			0,50% de CNT		
	T_0 (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	T_0 (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)
1000/10	16,7	19,3	2,6	24,0	30,3	6,3
1000/20	18,8	22,7	3,9	24,7	35,0	10,3
3000/10	19,0	32,3	13,3	25,0	59,8	34,8
3000/20	19,5	42,2	22,7	22,7	70,7	48,0
5000/10	18,0	53,2	35,2	25,8	102,7	77,4
5000/20	24,2	73,8	49,6	22,3	137,3	115,0

Analisando as Figuras 21 e 22, se observou que o aumento do tempo e da velocidade de processamento provoca a elevação da temperatura das amostras ao final do processo. Porém, um aumento mais expressivo foi

constatado quando comparadas as variações de temperatura decorrentes do aumento da concentração de nanotubos. O fato de as amostras contendo 0,50% de CNT apresentarem temperaturas finais quase duas vezes superiores as das amostras com 0,25% pode estar vinculado, dentre outro fatores, ao fato de a condutividade térmica dos CNT ser tão elevada quanto à do diamante. Assim, mesmo o polímero sendo um mau condutor de calor, o aquecimento gerado durante o processamento estaria sendo concentrado pelos CNT, de forma que quanto maior a quantidade de nanotubos maior o calor acumulado. Esta elevação pode ser justificada, também, pelo aumento do número de colisões entre partículas durante o processamento, aumentando assim o atrito no sistema.

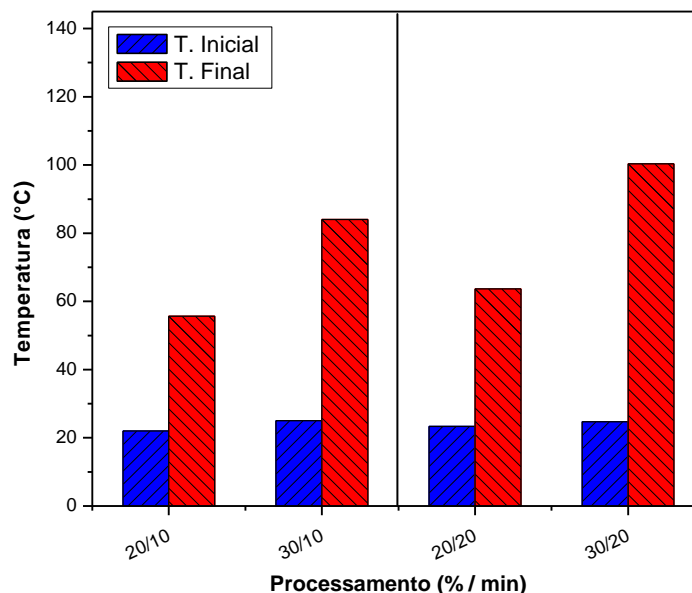


Figura 23 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras sonificadas contendo 0,25% de CNT

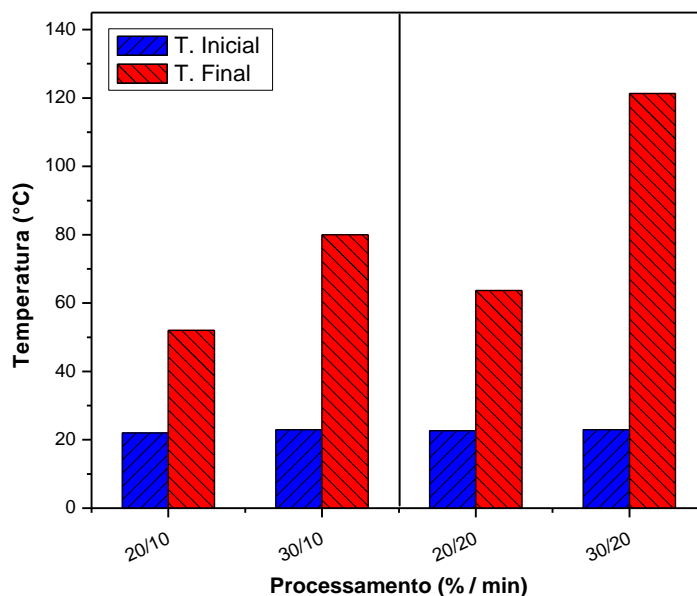


Figura 24 – Variação da temperatura nas diferentes condições de processamento das amostras sonificadas contendo 0,50% de CNT

Tabela 2 – Temperaturas antes (T_0) e após (T_f) o processo de sonificação das misturas epóxi/MWCNT

Amostra	0,25% de CNT			0,50% de CNT		
	T_0 (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	T_0 (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)
20/10	22,0	55,7	33,7	22,0	52,0	30,0
20/20	23,3	63,7	40,4	22,7	63,7	41,0
30/10	25,0	84,0	59,0	23,0	80,0	57,0
30/20	24,7	100,3	75,6	23,0	121,3	98,3

Observando as Figuras 23 e 24, foi possível constatar que a variação de temperatura no processo de sonificação é inferior ao observado para o processo de dispersão mecânica. Diferente deste, no processo de sonificação, o aumento da temperatura é controlado principalmente pela amplitude de sonificação. Sendo assim, as variações de temperatura nas misturas sonificadas foram menores, pois a diferença entre as amplitudes empregadas

eram pequenas. Outro fator que pode ter contribuído para que as temperaturas do processo de sonificação apresentassem variações mínimas, quando comparadas com as variações do processamento mecânico, é o fato de que neste processo o atrito entre partículas é menor. O que se deve a diferença entre os níveis de agitação gerados por cada processo.

5.2. Propriedades Mecânicas

Dadas as propriedades dos CNT, era esperado que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos fossem superiores as da resina pura (não processada), de forma que melhores níveis de dispersão proporcionassem melhores propriedades. Sendo assim, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos compósitos preparados através das técnicas de dispersão mecânica e por sonificação. Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados de módulo de elasticidade das amostras processadas no DRAIS e das amostras sonificadas, respectivamente. Da mesma forma, os resultados de tensão máxima e deformação na ruptura estão representados nas Figuras 27 e 28, e 29 e 30.

A Tabela 3 apresenta o conjunto dos valores destas propriedades. Para cada ensaio de resistência à tração foram utilizados 6 corpos-de-prova, porém, como as amostras foram feitas em triplicata, os valores apresentados na Tabela 3 são uma média de 18 corpos-de-prova.

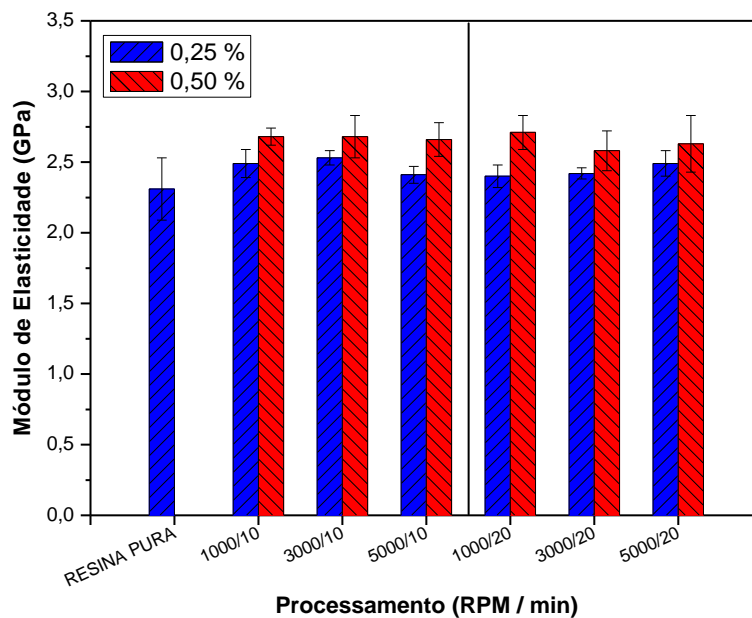


Figura 25 – Variação no módulo de elasticidade das amostras de dispersão mecânica

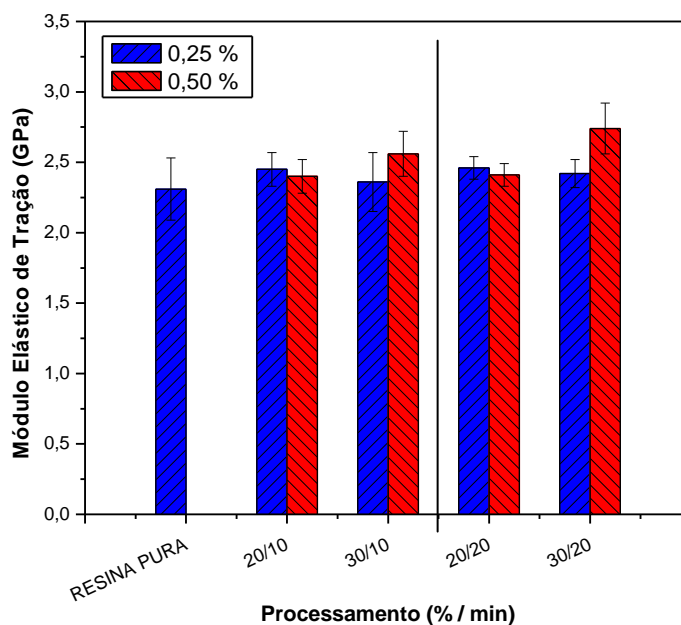


Figura 26 – Variação do módulo de elasticidade das amostras sonificadas

Comparando-se as Figuras 25 e 26, fica evidente que o aumento da concentração de CNT (de 0,25% para 0,50%) promoveu o aumento do módulo de elasticidade em quase todas as amostras. Porém, considerando o erro

calculado (Desvio Padrão), todos os valores encontrados estão muito próximos aos apresentados pela resina pura. Esta baixa variação está, provavelmente, relacionada a fatores como baixo nível de adesão CNT/epóxi, por exemplo. O mesmo comportamento foi observado para os valores de tensão máxima.

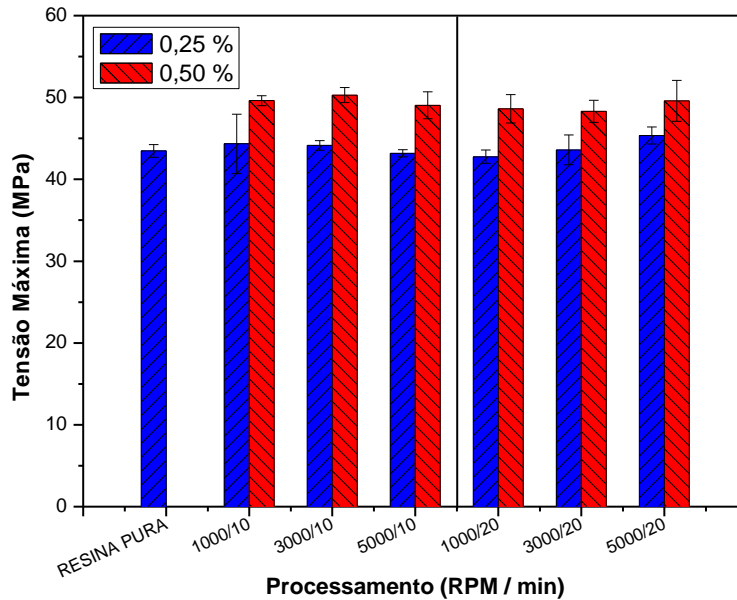


Figura 27 – Variação na tensão máxima das amostras de dispersão mecânica

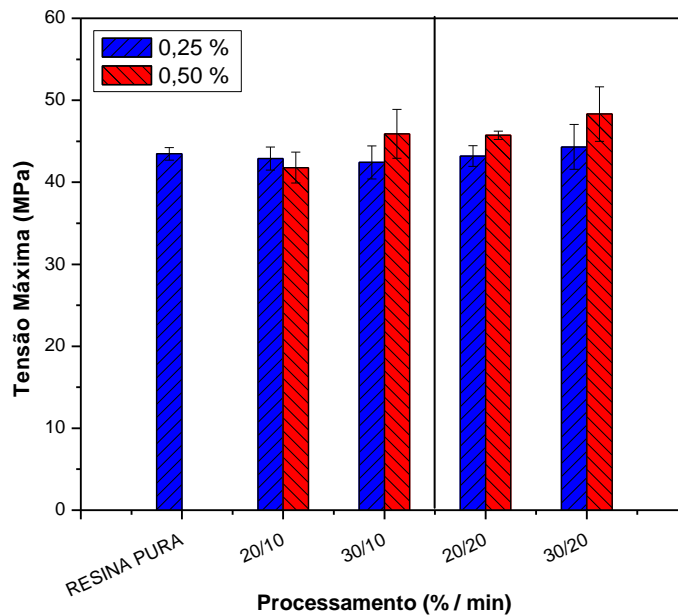


Figura 28 – Variação da tensão máxima das amostras sonificadas

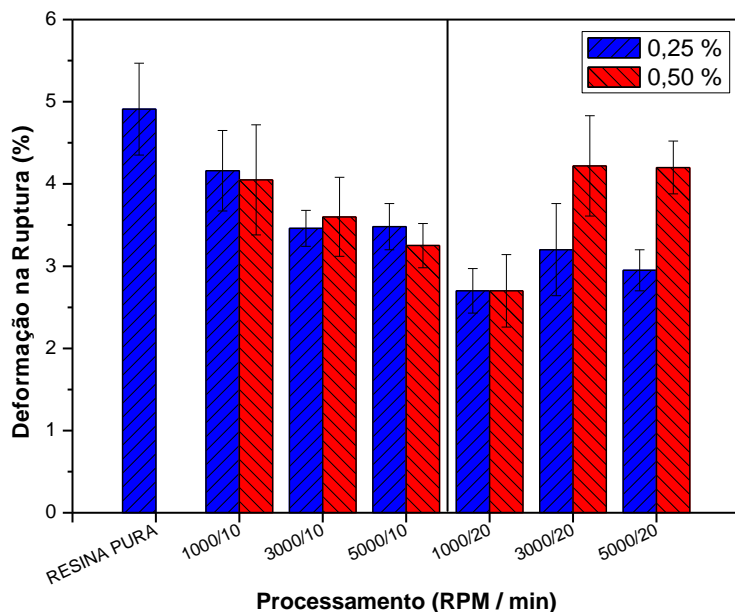


Figura 29 – Variação da deformação na ruptura das amostras de dispersão mecânica

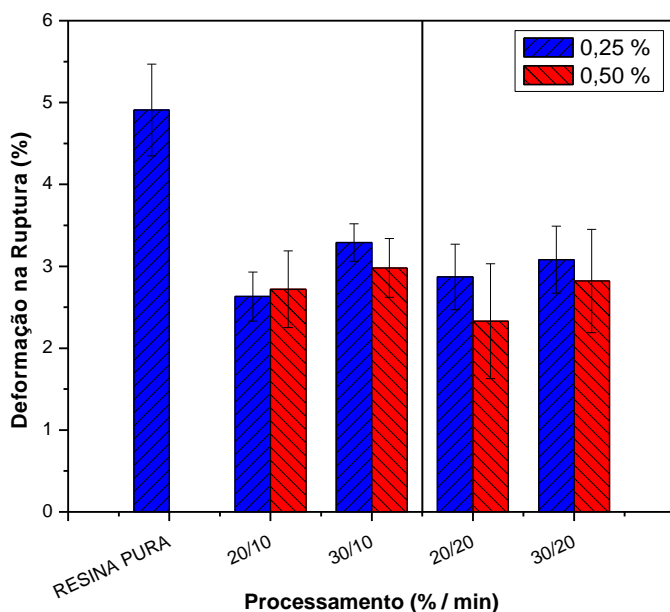


Figura 30 – Variação da deformação na ruptura das misturas sonificadas

Nas Figuras 29 e 30 estão representados os resultados de deformação na ruptura para as diferentes amostras. Comparando-se as duas técnicas de

dispersão, foi constatado que as amostras sonificadas apresentaram valores de deformação na ruptura inferiores à praticamente todas as amostras processadas no DRAIS. Este fato, associado às oscilações presentes na Figura 29, podem estar sugerindo que a cinética de cura ou, mais especificamente, que o nível de reticulação destas amostras tenha sido afetado pela presença dos CNT de forma mais abrupta do que nas amostras sonificadas.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das amostras epóxi/MWCNT obtidas por dispersão mecânica e por sonificação

Amostras	E (GPa)	DP	σ^* (Mpa)	DP	ϵ (%)	DP
Resina Pura	2,31	± 0,22	43,5	± 0,78	4,9	± 0,56
30/20 - 0,25%	2,42	± 0,10	44,3	± 2,74	3,1	± 0,41
30/20 - 0,50%	2,74	± 0,18	48,3	± 3,34	2,8	± 0,63
30/10 - 0,25%	2,36	± 0,21	42,4	± 2,02	3,3	± 0,23
30/10 - 0,50%	2,56	± 0,16	45,9	± 2,98	3,0	± 0,36
20/20 - 0,25%	2,46	± 0,08	43,2	± 1,27	2,9	± 0,40
20/20 - 0,50%	2,41	± 0,08	45,7	± 0,51	2,3	± 0,70
20/10 - 0,25%	2,45	± 0,12	42,9	± 1,42	2,6	± 0,30
20/10 - 0,50%	2,40	± 0,12	41,8	± 1,88	2,7	± 0,47
5000/20 - 0,25%	2,49	± 0,09	45,4	± 1,03	2,9	± 0,25
5000/20 - 0,50%	2,63	± 0,20	49,6	± 2,49	4,2	± 0,32
5000/10 - 0,25%	2,41	± 0,06	43,2	± 0,44	3,5	± 0,28
5000/10 - 0,50%	2,66	± 0,12	49,0	± 1,66	3,2	± 0,27
3000/20 - 0,25%	2,42	± 0,04	43,6	± 1,82	3,2	± 0,56
3000/20 - 0,50%	2,58	± 0,14	48,3	± 1,36	4,2	± 0,61
3000/10 - 0,25%	2,53	± 0,05	44,1	± 0,59	3,5	± 0,22
3000/10 - 0,50%	2,68	± 0,15	50,3	± 0,92	3,6	± 0,48
1000/20 - 0,25%	2,40	± 0,08	42,8	± 0,82	2,7	± 0,27
1000/20 - 0,50%	2,71	± 0,12	48,6	± 1,73	2,7	± 0,44
1000/10 - 0,25%	2,49	± 0,10	44,3	± 3,62	4,2	± 0,49
1000/10 - 0,50%	2,68	± 0,06	49,6	± 0,62	4,0	± 0,67

Os resultados de resistência à tração demonstraram que, apesar da aparente boa dispersão obtida, o teor de reforço e/ou as interações entre a matriz epóxi e os MWCNT não foram suficientes para promover aumentos elevados nas propriedades dos nanocompósitos em relação à resina epóxi pura.

5.3. Cinética de Cura

As diferenças entre os resultados de deformação na ruptura das misturas sonificadas e das processadas no DRAIS podem ter sido provocadas por variações nos níveis de reticulação das misturas, fator já verificado em outros estudos [69 - 72]. Assim, foram realizadas análises de DSC para investigar a cinética de cura dos sistemas epóxi/MWCNT, a fim de constatar se as nanoestruturas estariam realmente interferindo na formação das ligações cruzadas. É esperado que a dispersão influencie as reações de reticulação, de forma que um alto grau de dispersão provoque um aumento da energia de ativação, uma vez que os nanotubos dispersos em na resina atuariam como barreiras à formação das reticulações. As Figuras 31 e 32 apresentam a energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α), de 10% a 80% de conversão, para as amostras processadas no DRAIS e sonificadas, respectivamente. Os valores dessas energias estão listados na Tabela 4.

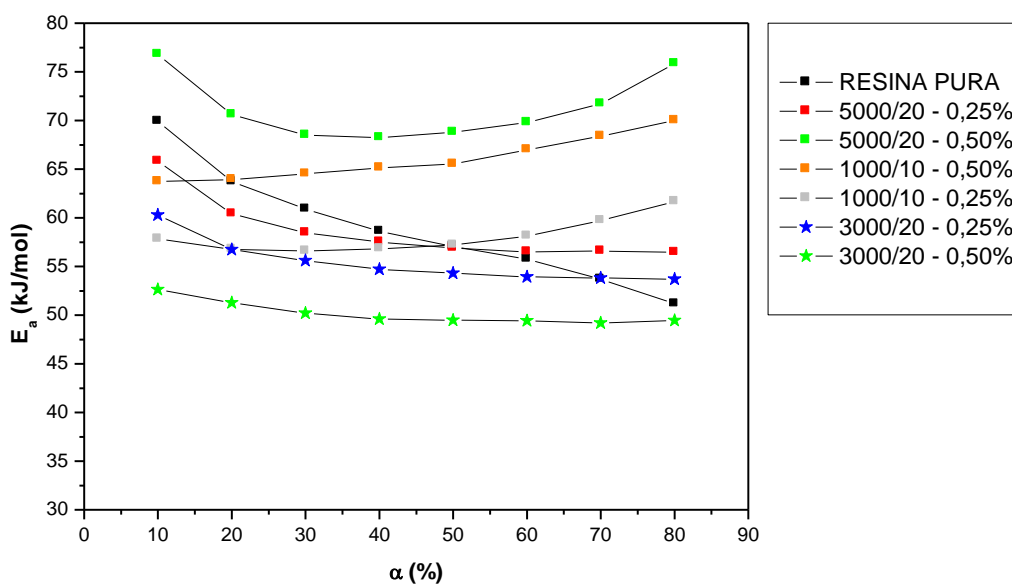


Figura 31 – Variação da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para as misturas epóxi/MWCNT processadas no DRAIS

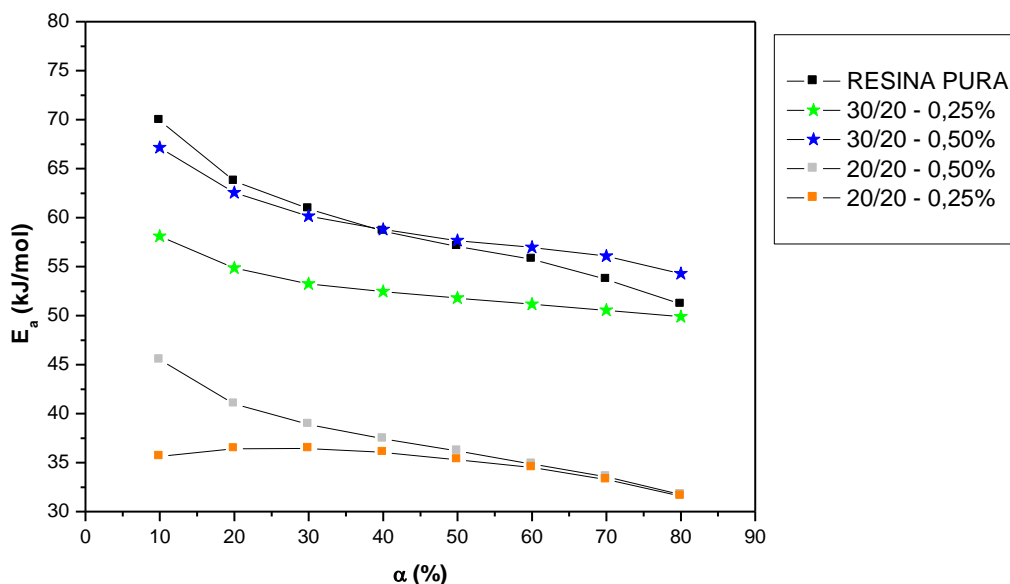


Figura 32 – Variação da energia de ativação (E_a) em função do grau de conversão (α) para as misturas epóxi/MWCNT sonificadas

Tabela 4 – Energia de ativação (kJ/mol) das amostras epóxi/MWCNT obtidas por dispersão mecânica e por sonificação

Amostras	Grau de Conversão (%)							
	10	20	30	40	50	60	70	80
Resina Pura	69,9	63,7	60,9	58,6	57,0	55,7	53,7	51,2
30/20 - 0,25%	58,1	54,9	53,2	52,5	51,8	51,2	50,6	49,9
30/20 - 0,50%	67,1	62,5	60,2	58,8	57,7	57,0	56,1	54,3
20/20 - 0,25%	35,6	36,4	36,5	36,1	35,3	34,5	33,3	31,6
20/20 - 0,50%	45,5	41,0	38,9	37,4	36,5	34,9	33,5	31,7
5000/10 - 0,25%	65,8	60,4	58,5	57,5	56,9	56,5	56,6	56,4
5000/20 - 0,50%	76,8	70,6	68,5	68,3	68,8	69,8	71,7	75,8
3000/10 - 0,25%	60,3	56,7	55,6	54,7	54,3	53,9	53,8	53,7
3000/20 - 0,50%	52,6	51,3	50,2	48,9	49,5	49,4	49,2	49,4
1000/10 - 0,25%	57,8	56,8	56,6	56,8	57,2	58,1	59,7	61,7
1000/20 - 0,50%	63,7	63,9	64,5	65,2	65,5	67,0	68,4	70,0

Como descrito nas Figuras 31 e 32, a maioria das curvas de E_a , tanto para misturas sonificadas quanto para as processadas no DRAIS, seguem o padrão de comportamento da resina pura, reduzindo a quantidade de energia

necessária para que ocorra a reação de cura, conduta normal em se tratando de uma reação auto-catalítica [69, 70]. Grande parte das amostras apresentou E_a inferiores a da resina pura, o que significa que os CNT estariam exercendo efeito catalítico sobre a reação, acelerando a mesma. Este efeito estaria diretamente vinculado ao nível de dispersão dos nanotubos, sendo que quanto maior o efeito catalítico, menor o grau de dispersão na amostra, comportamento também constatado em outros estudos [69, 70, 72].

Este fato se deve ao nível de reticulação da resina. CNT mais aglomerados e menos dispersos surtem pouco efeito sobre as ligações cruzadas formadas durante o processo de cura da resina. Porém, se estiverem menos aglomerados e mais dispersos, irão interferir na movimentação e ligação dos monômeros, dificultando o processo de reticulação (conforme representado na Figura 33) e, por consequência, aumentando a energia necessária para que tal processo ocorra.

Tal comportamento pode ser visto nas amostras 1000/10 – 0,25% e 0,50% e 5000/20 – 0,25% da Figura 31, pois estas apresentam aumento na E_a após 30%, 10% e 40% de conversão, respectivamente. Isso significa que até esses níveis de conversão o sistema estava reagindo normalmente, porém, a partir destes pontos, o processo começou a sofrer com a interferência dos CNT. Sendo assim, estas amostras apresentariam os melhores níveis de dispersão.

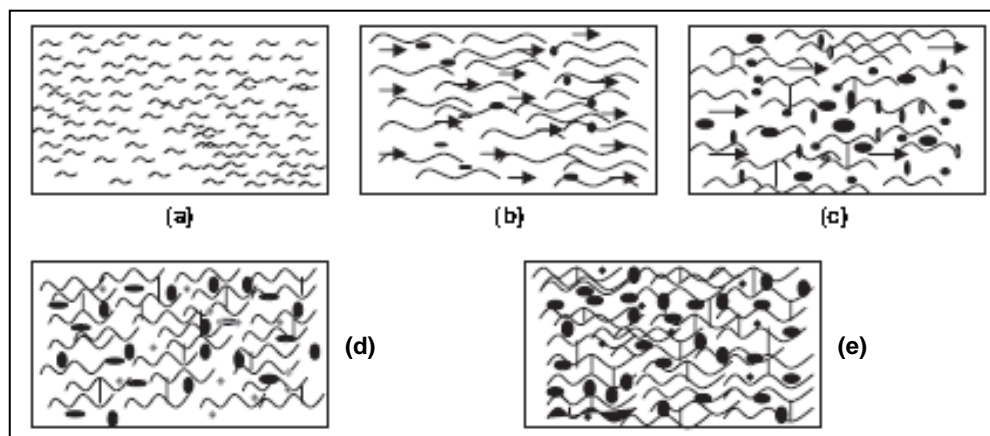


Figura 33 – Representação da interferência dos nanotubos no processo de reticulação da resina, sistema antes do processo de cura (a), estágios iniciais da cura (b), início da formação de reticulações (c), aumento da densidade de ligações cruzadas (d) e sistema após o processo de cura (e) [adaptado de 81]

Na Figura 33, os CNT (elipses pretas) interferem no contato entre as cadeias da resina. Nessa exemplificação as nanoestruturas afetam em maior escala a formação de ramificações entre as cadeias (ligações cruzadas) formadas no sentido vertical (linhas verticais), do que o processo de extensão das cadeias no sentido horizontal (setas horizontais). Dessa forma, não são esperadas variações abruptas nos valores de E_a no início do processo de cura, porém, ao longo do mesmo seria esperado o aumento destes valores, devido a dificuldade de reticulação infligida pelos nanotubos.

5.4. Morfologia dos Nanocompósitos

Buscando-se avaliar o nível de dispersão atingido em cada processo, foram analisadas as superfícies de fratura de tração das amostras através das técnicas de MEV e MET. Além destas, também foi empregado um método para investigar o nível de dispersão aparente, a análise do nível de dispersão por

transmissão de luminosidade. Esta metodologia pode ser comparada à técnica de microscopia óptica de transmissão. As Figuras 34 e 35 apresentam os resultados dessa técnica.

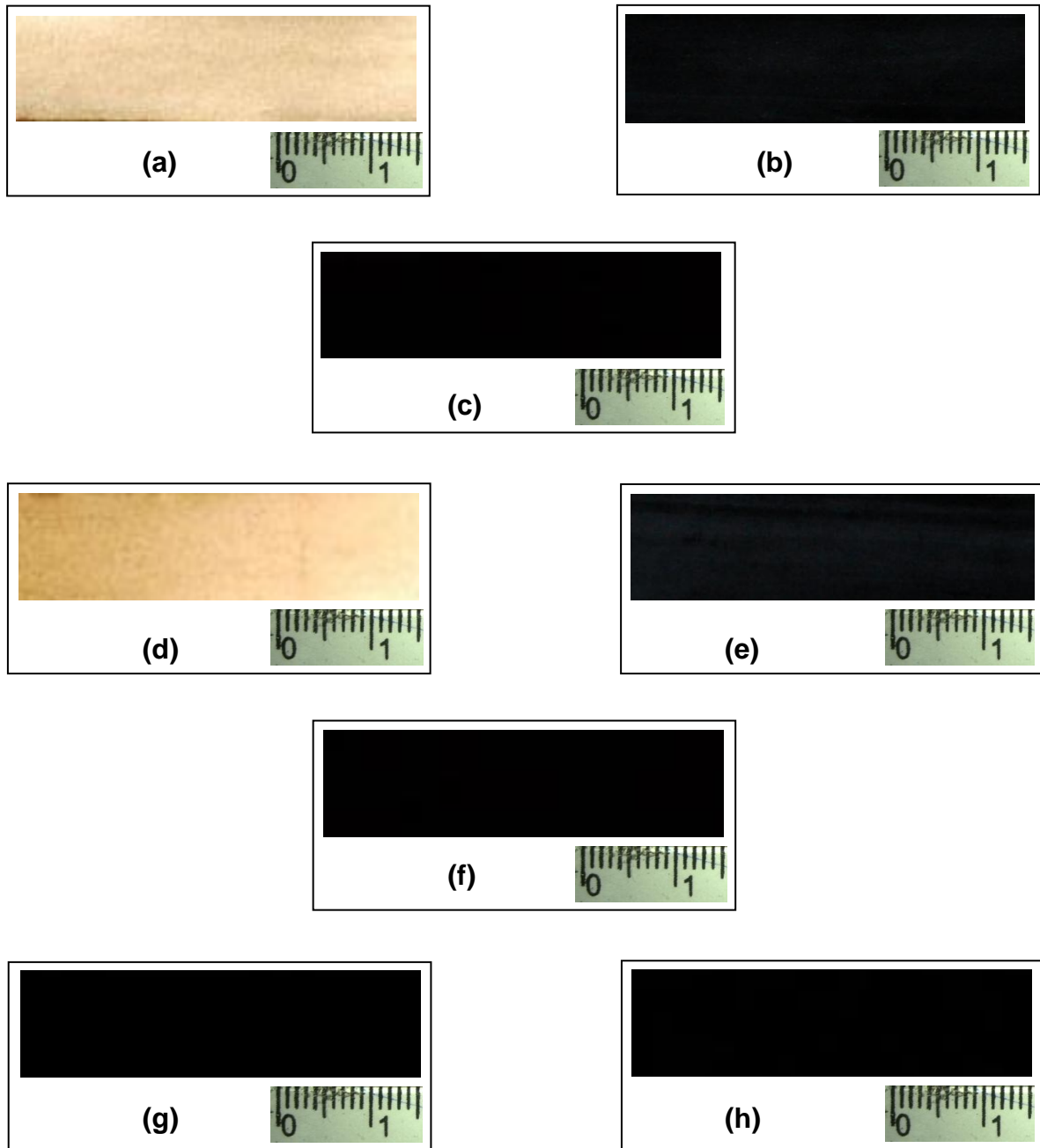


Figura 34 – Aspecto visual, em escala milimétrica, das amostras de dispersão mecânica: 1000/10 – 0,25% (a), 1000/10 – 0,25% sem luz de fundo (b), 1000/10 – 0,50% (c), 1000/20 – 0,25% (d), 1000/20 – 0,25% sem luz de fundo (e), 3000/20 – 0,25% (f), 5000/10 – 0,25% (g), 5000/20 – 0,50% (h)

Devido à transparência e ausência de aglomerados nas amostras 1000/10 – 0,25% e 1000/20 – 0,25%, estas apresentaram coloração idêntica a da resina epóxi pura, quando observadas contra a fonte de luz utilizada na análise. Porém, observando as mesmas amostras sem a fonte de luz, estas não apresentavam transparência (Figura 34(b) e 34(e)).

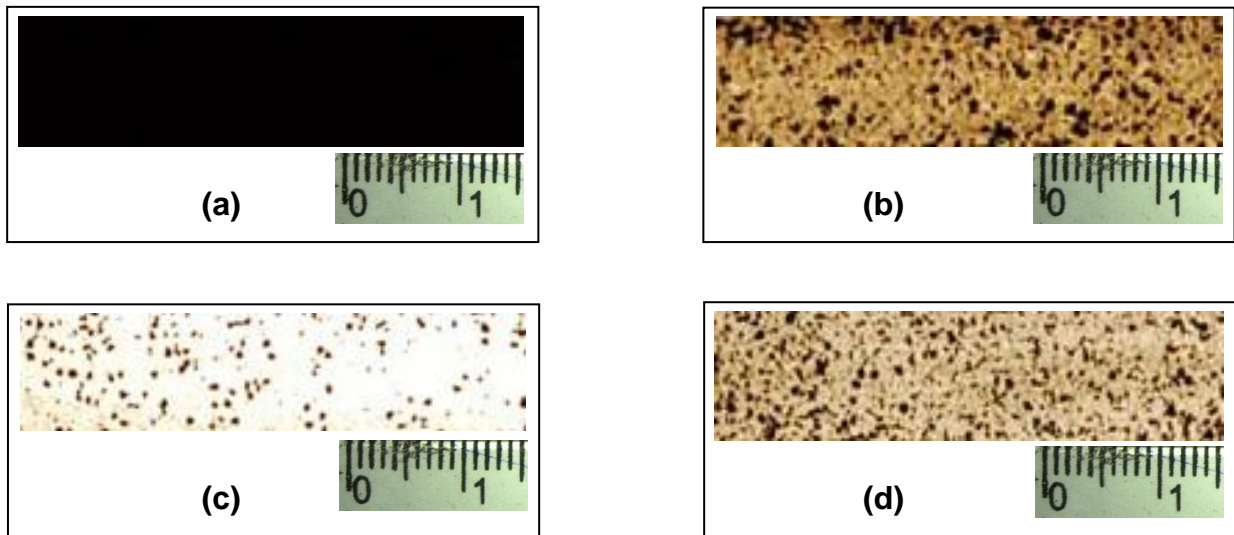


Figura 35 – Aspecto visual, em escala milimétrica, das amostras sonificadas: 30%/20 - 0,25% (a), 30%/10 - 0,50% (b), 20%/20 - 0,25% (c) e 20%/20 - 0,50% (d)

Avaliando estas figuras é possível se ter uma prévia do nível de dispersão proporcionado por cada condição de processamento.

Conforme visto no estudo de Prolongo *et al* ^[63], onde metodologia semelhante foi empregada para se determinar o nível de dispersão, a coloração da amostra definia o estado da dispersão, assim, foi determinado que quanto mais escura a amostra maior seria a dispersão do reforço.

Com base nas Figuras 34 e 35, foram realizadas análises de MEV a fim de determinar se as amostras apresentavam, em escala micro, níveis de dispersão similares aos “visualizados” na Figura 34. Nas Figuras 36, 37 e 38

são apresentadas as micrografias das amostras processadas no DRAIS que apresentaram os melhores níveis de dispersão, segundo os resultados das análises cinéticas.

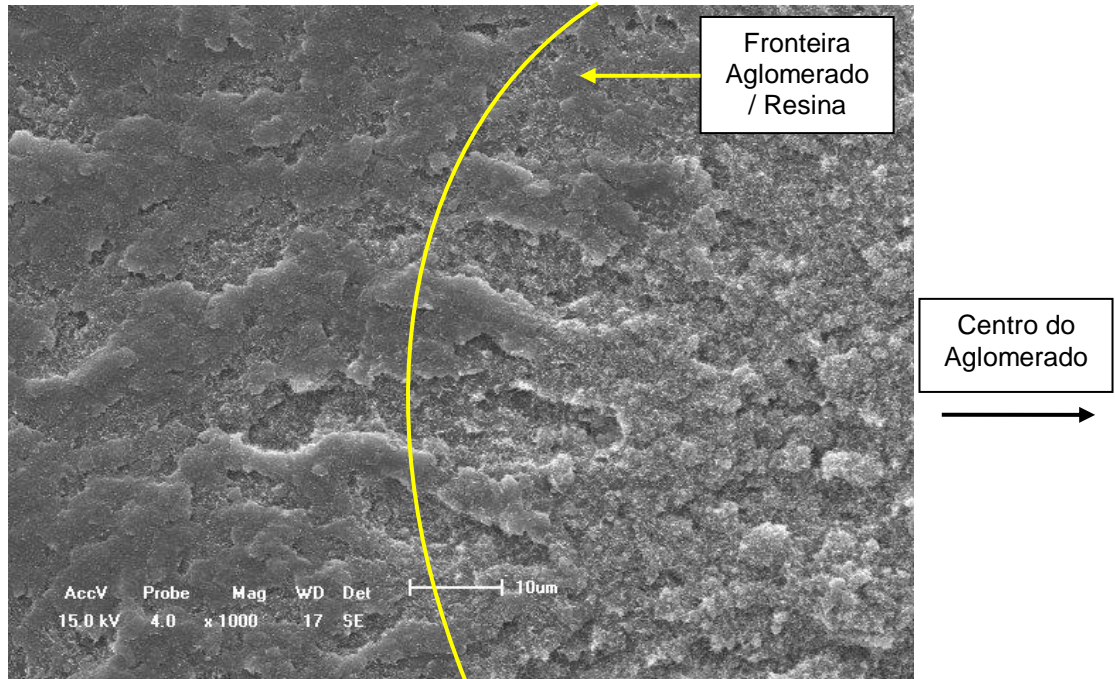


Figura 36 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura da amostra 1000/10 – 0,25%

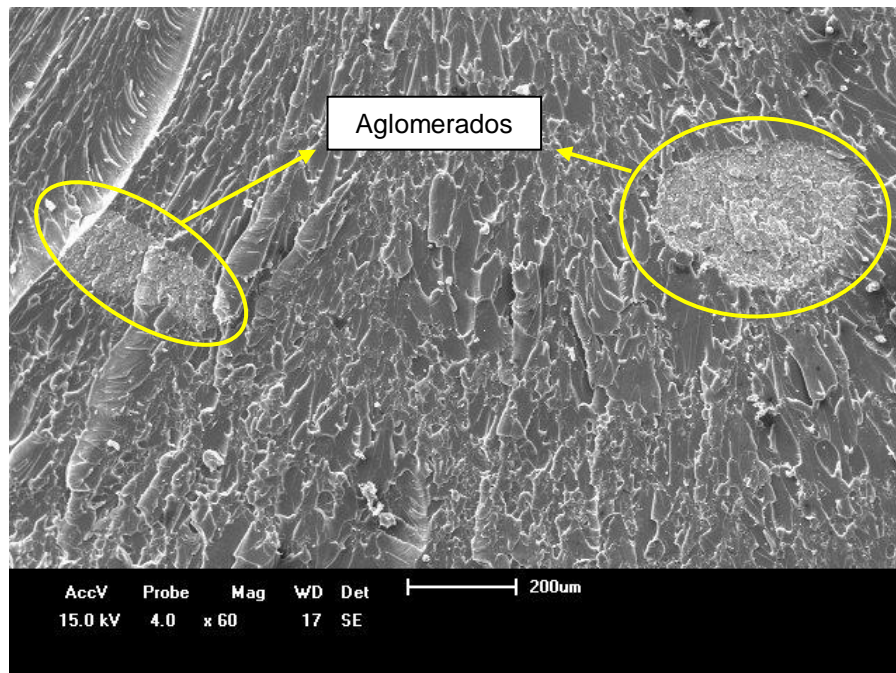


Figura 37 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura da amostra 1000/10 – 0,50%

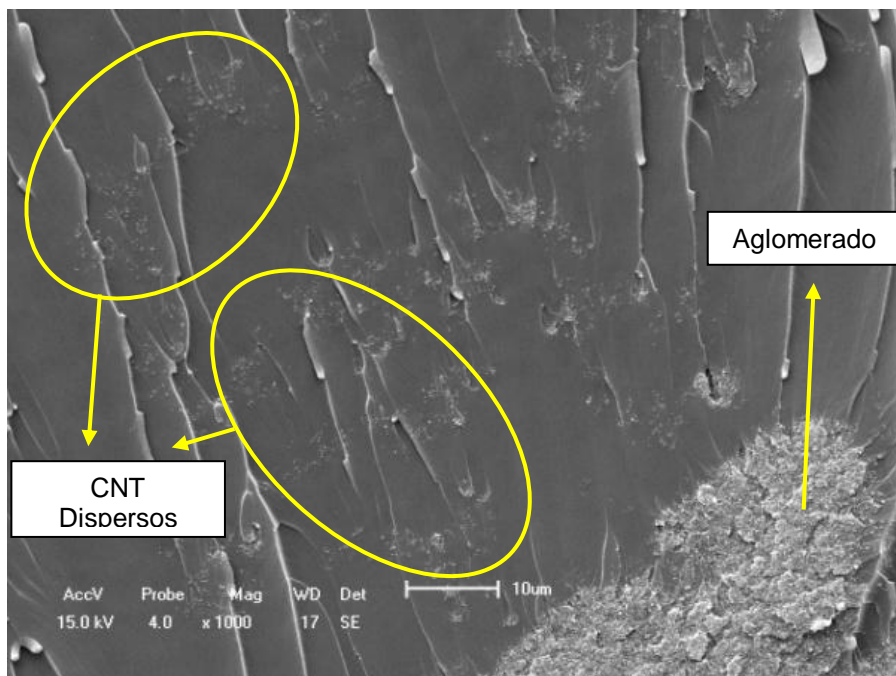


Figura 38 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura da amostra

5000/20 – 0,25%

Nas Figuras 36, 37 e 38 os pontilhados e as regiões esbranquiçadas representam MWCNT dispersos e regiões de aglomerados, respectivamente. CNT não aglomerados, espalhados sobre a superfície de fratura, são mais visíveis na amostra 5000/20 – 0,25%. Já, na amostra 1000/10 – 0,25%, o que se percebe é a ocorrência de desemaranhamento parcial que resulta em um gradiente de dispersão, iniciando nas periferias do aglomerado de nanotubos e se deslocando em direção ao centro do mesmo, separando as nanoestruturas. Nessa amostra, o centro do aglomerado está localizado à direita (fora da imagem). Um aglomerado normal é identificado por uma região com coloração esbranquiçada como a que aparece na parte de baixo da Figura 38 e na parte direita da Figura 36. Analisando a metade esquerda da Figura 36 (para além da fronteira) foi possível constatar a existência de regiões intercaladas mais

escuras (resina epóxi) e mais claras (CNT). Sendo que estes CNT estão dispostos entre as regiões mais escuras, mas também sobre as mesmas, indicativo de que o aglomerado estaria se desfazendo e os CNT se espalhando pela resina, indicando que a dispersão pode estar ocorrendo de forma gradual durante o processamento. Considerando que estes CNT deixam o aglomerado para então se espalharem pela matriz epóxi, estas imagens estariam corroborando os resultados encontrados nas análises cinéticas.

Diferentemente das amostras das Figuras 36 e 38, a amostra 1000/10–0,50% (Fig. 37) apresentou dois aglomerados presentes na superfície de fratura de tração, porém, essa amostra não foi exceção. Todas as amostras, tanto sonificadas quanto dispersas mecanicamente, apresentaram superfícies de fratura muito similares, sempre iniciando a partir de um aglomerado. Esse comportamento é apresentado claramente nas Figuras 39, 40 e 41.

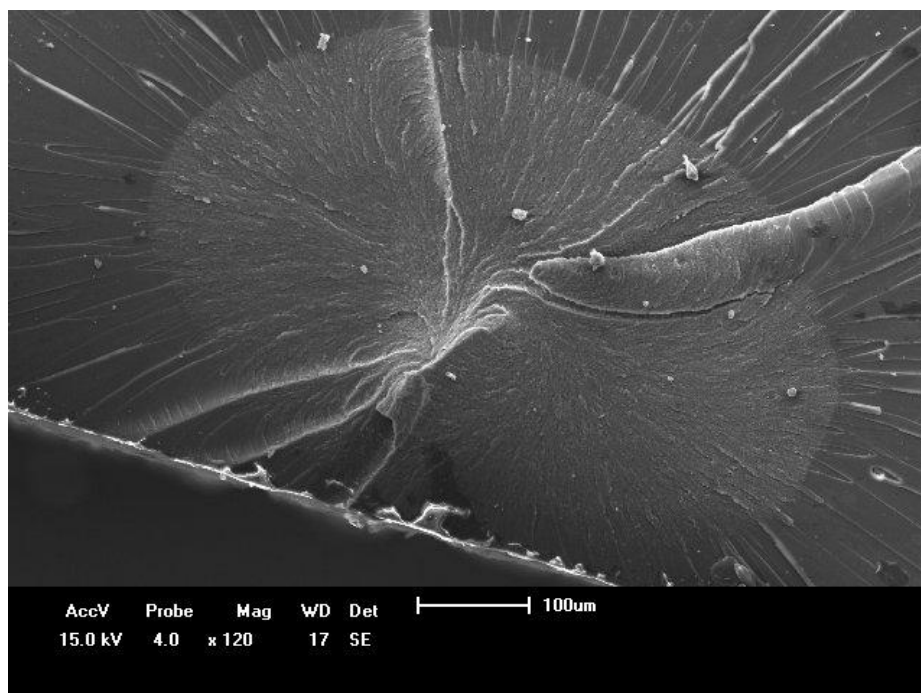


Figura 39 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 1000/20 – 0,50%

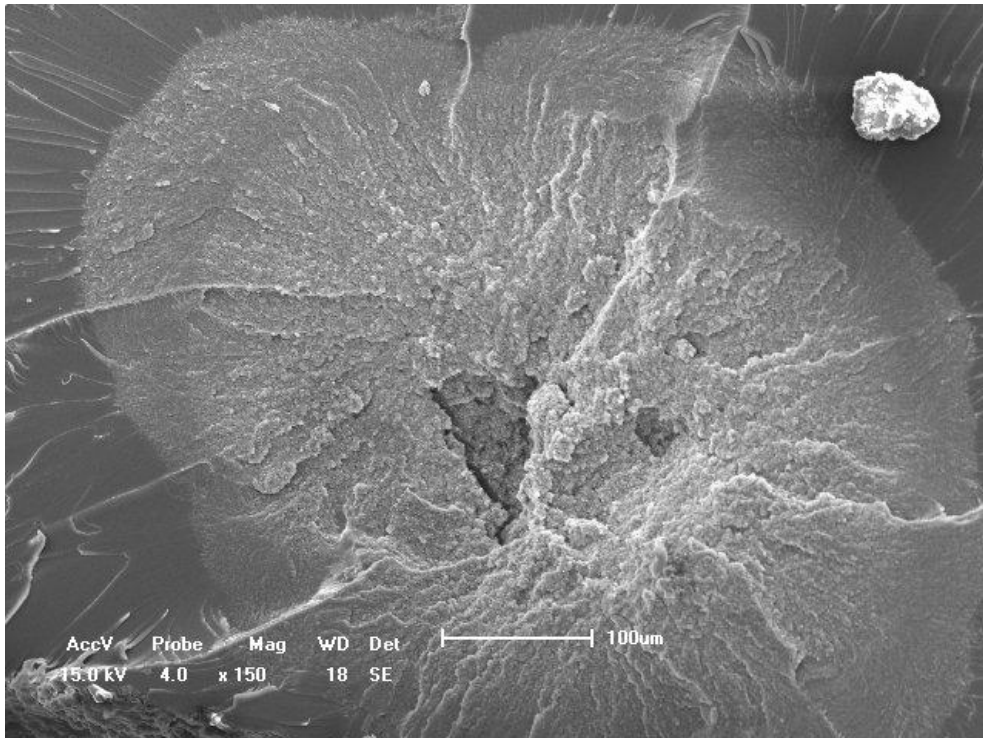


Figura 40 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 5000/10 – 0,25%

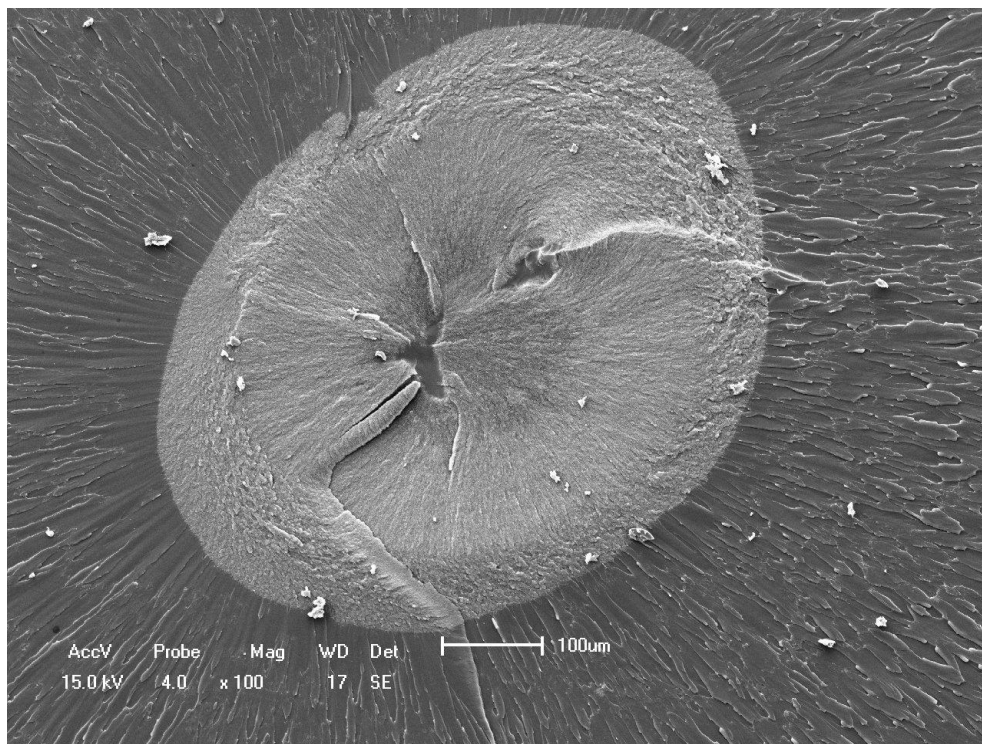


Figura 41 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 5000/20 – 0,50%

Analisando as micrografias dos aglomerados, fica evidente que uma delas apresenta uma característica distinta das demais amostras. De fato, similar ao que foi visto na amostra 1000/10 – 0,25% (Fig. 36), a amostra 5000/10 – 0,25% (Fig. 40) apresenta uma faixa de desemaranhamento parcial que circunda todo o aglomerado, criando uma interfase entre a resina e o aglomerado. A Figura 42 apresenta detalhes dessa região da amostra 5000/10 – 0,25%.

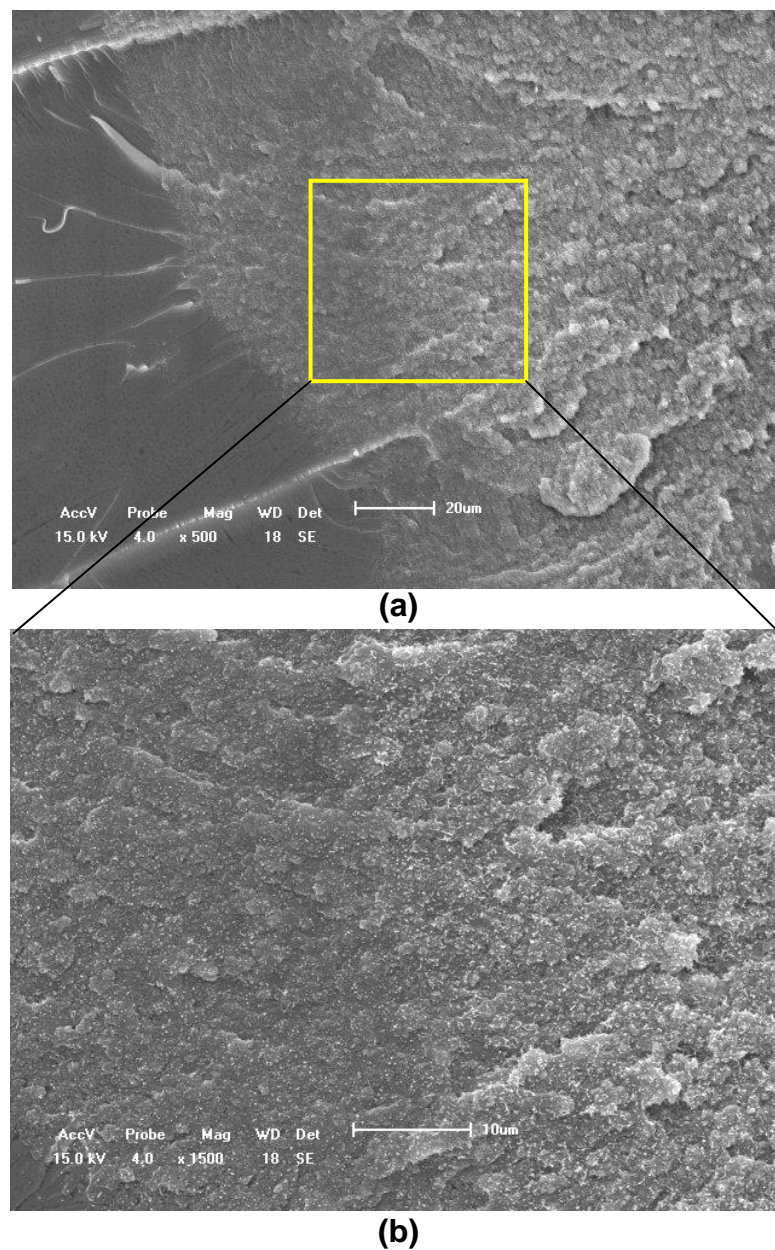


Figura 42 – Micrografia (MEV) ampliada da região de interfase presente na amostra 5000/10 – 0,25% (a) e detalhe (b)

Na Figura 42(a), é possível perceber a ocorrência de uma porção mais clara à direita, uma porção mais escura à esquerda e ainda uma porção acinzentada situada entre a porção mais clara e a mais escura. Da mesma forma como na amostra 1000/10 – 0,25% (Fig. 43) as porções clara e escura são o aglomerado de CNT e a resina epóxi, respectivamente. A porção acinzentada seria constituída por CNT que estariam se desprendendo do aglomerado, indicando que este estaria se desfazendo. O detalhe da Figura 42 apresenta nitidamente a linha de fronteira entre o aglomerado (porção mais clara) e a região de interfase (porção acinzentada). No detalhe também é possível perceber que o espaçamento entre os CNT (pontos brancos) é menor no aglomerado (à direita) e maior na região de interfase (à esquerda). Isso confirma o início da separação dos CNT, possibilitando a dispersão dos mesmos na resina.

Considerando o disposto nas micrografias das Figuras 36 e 42 evidencia-se que ocorreu um processo de desemaranhamento gradual nas misturas processadas no DRAIS, tendo início nas periferias e seguindo em direção ao centro dos aglomerados.

Quando comparadas as metodologias de processamento das misturas epóxi/MWCNT, algumas similaridades são encontradas. As amostras sonificadas também apresentaram aglomerados na superfície de fratura (Fig. 43 e 44) e regiões de desemaranhamento parcial (Fig. 45 e 46).

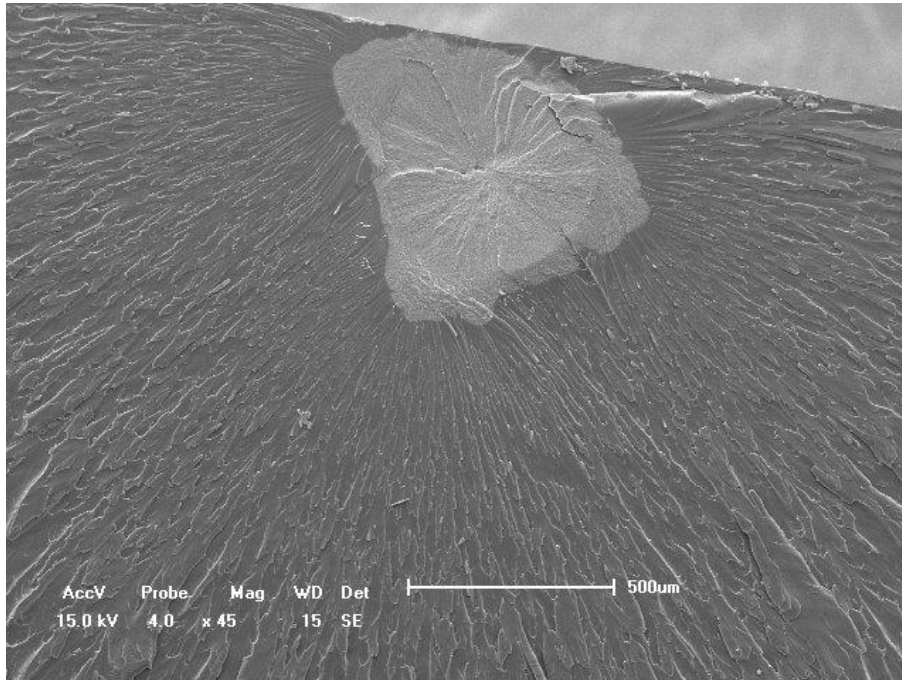


Figura 43 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 20/10 - 0,25%

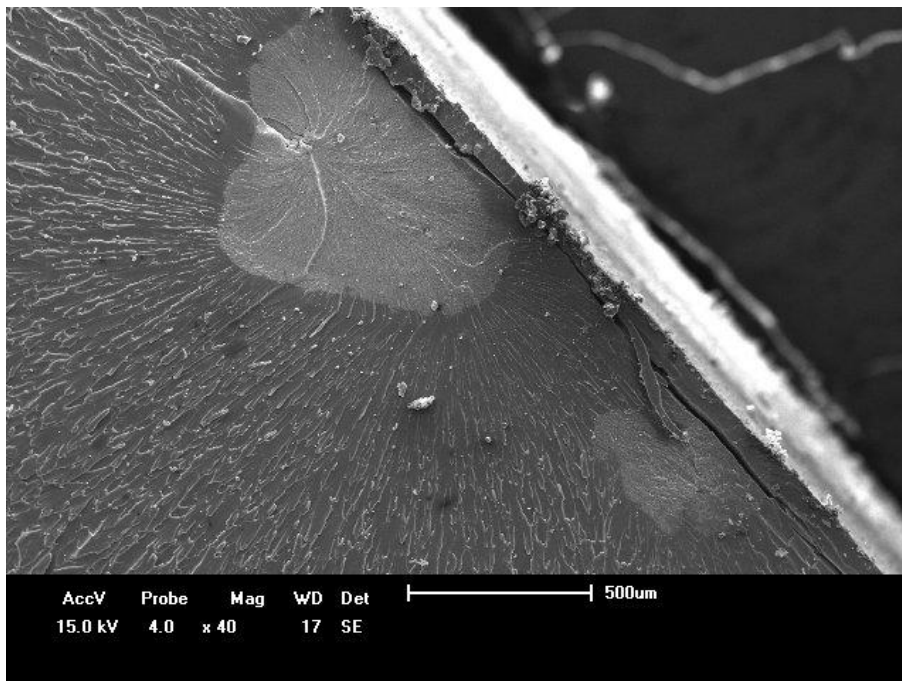
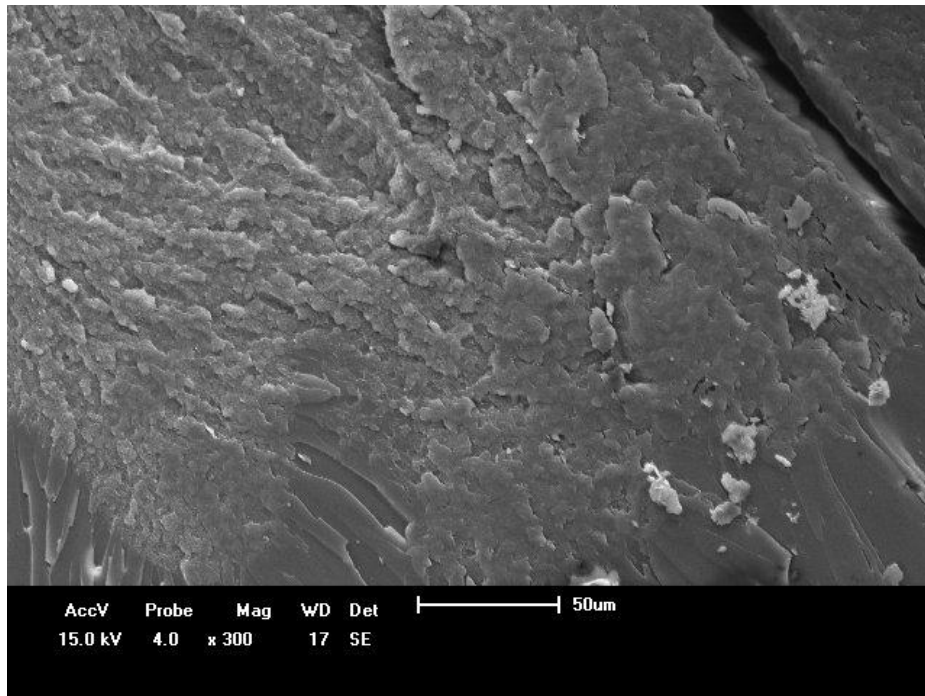
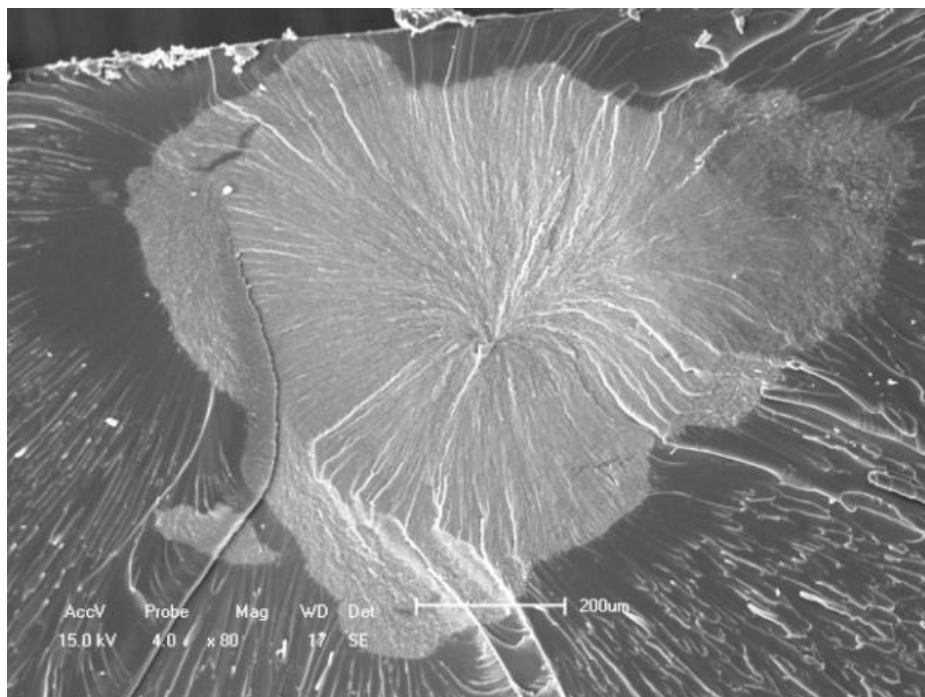


Figura 44 – Micrografia (MEV) do aglomerado na superfície de fratura da amostra 30/10 - 0,50%

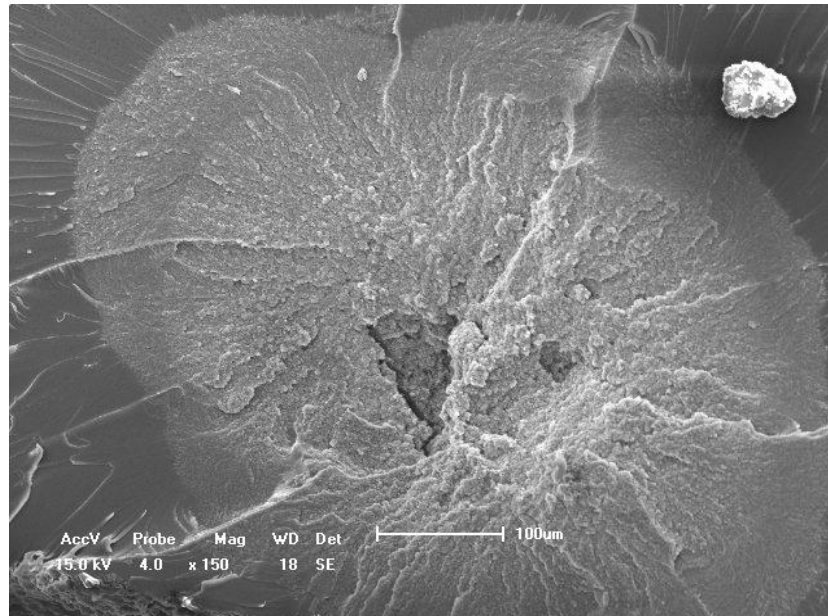


**Figura 45 – Micrografia (MEV) da região de desemaranhamento parcial da amostra
30/10 – 0,50%**

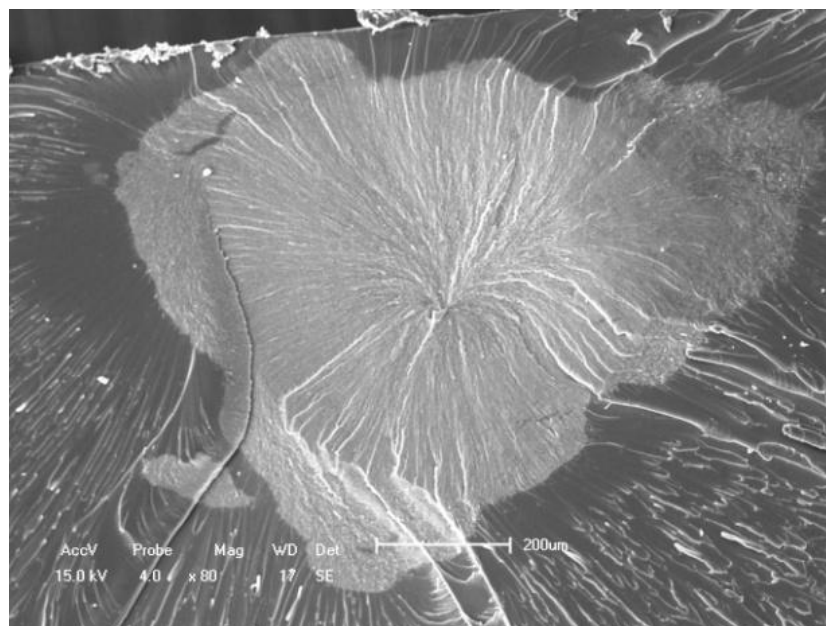


**Figura 46 – Micrografia (MEV) da região de desemaranhamento parcial da amostra
30/20 – 0,25%**

Como na amostra 5000/10 – 0,25% (Fig. 40), a amostra 30/20 – 0,25% (Fig. 46) também apresenta a mesma região acinzentada (interfase). Porém, avaliando estas regiões nas duas amostras (Fig. 47), pode-se comparar o sistema de separação das nanoestruturas atuante em cada metodologia.



(a)



(b)

Figura 47 – Comparativo entre as micrografias das regiões de desemaranhamento parcial nas amostras 5000/10 – 0,25% (a) e 30/20 – 0,25% (b)

No processo de dispersão por sonificação, a energia ultrassônica empregada na separação dos aglomerados parece atuar de forma localizada sobre os CNT. Isso faria com que o processo de desemaranhamento se iniciasse em regiões específicas dos aglomerados e a partir desse ponto se propagasse para o resto da estrutura. Sendo assim, os processos de desemaranhamento e dispersão por sonificação atuariam de forma pontual sobre os aglomerados, (Fig. 47(b)). Já, no processo de dispersão mecânica, as forças empregadas na separação dos aglomerados agiriam de maneira mais uniforme sobre os emaranhados. Assim, o processo de desemaranhamento teria início nas periferias dessas estruturas e se propagaria gradativamente em direção ao centro do aglomerado, promovendo a separação dos nanotubos, conforme mostra o “cinturão” acinzentado em torno do aglomerado (Fig. 47(a)).

Para complementar os resultados encontrados nas análises de MEV e transmissão de luminosidade, foram realizadas investigações de MET. Estas micrografias são representadas nas Figuras 48, 49 e 50.

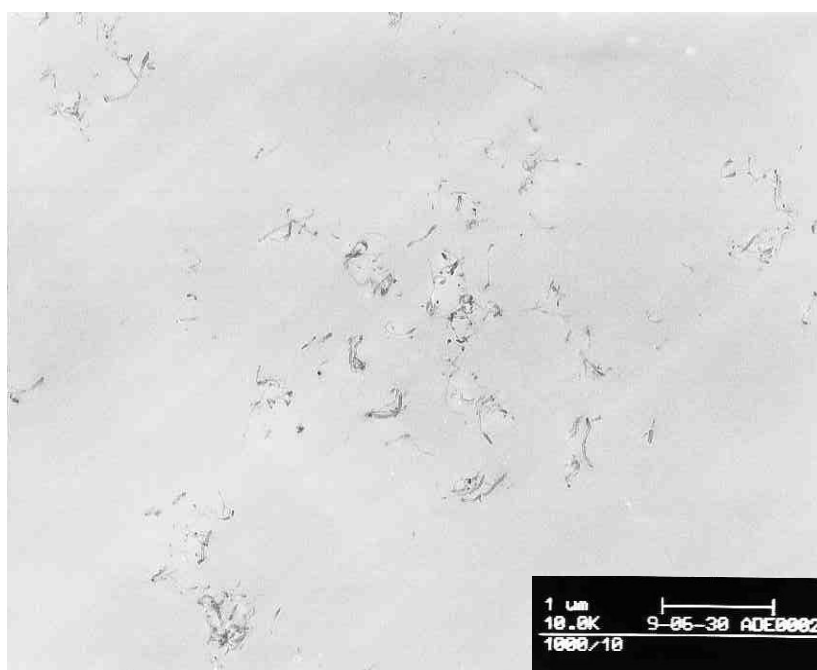


Figura 48 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 1000/10 – 0,50%

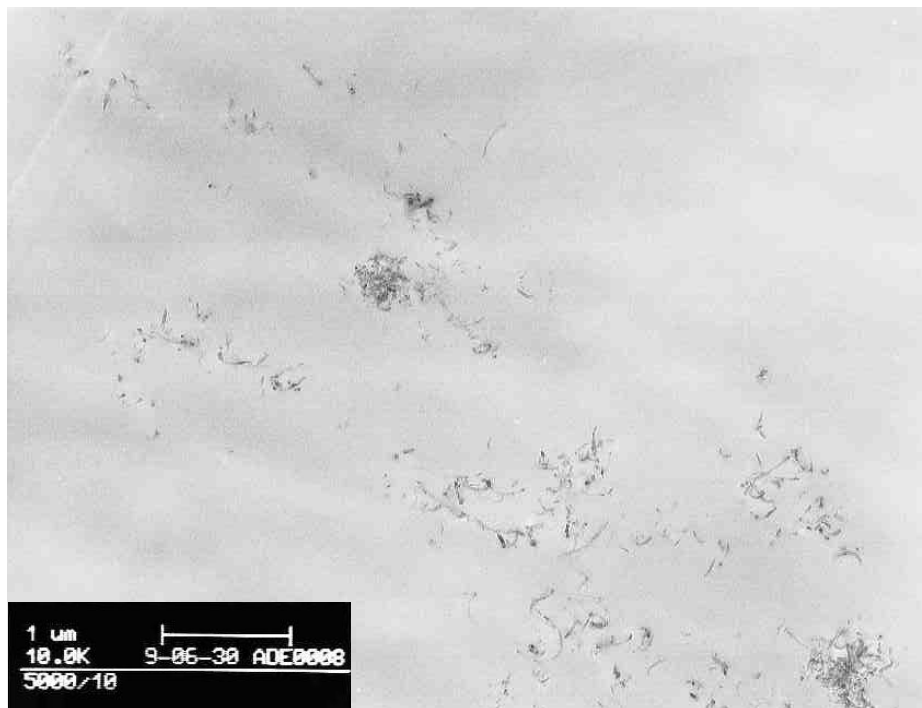


Figura 49 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 5000/10 – 0,25%

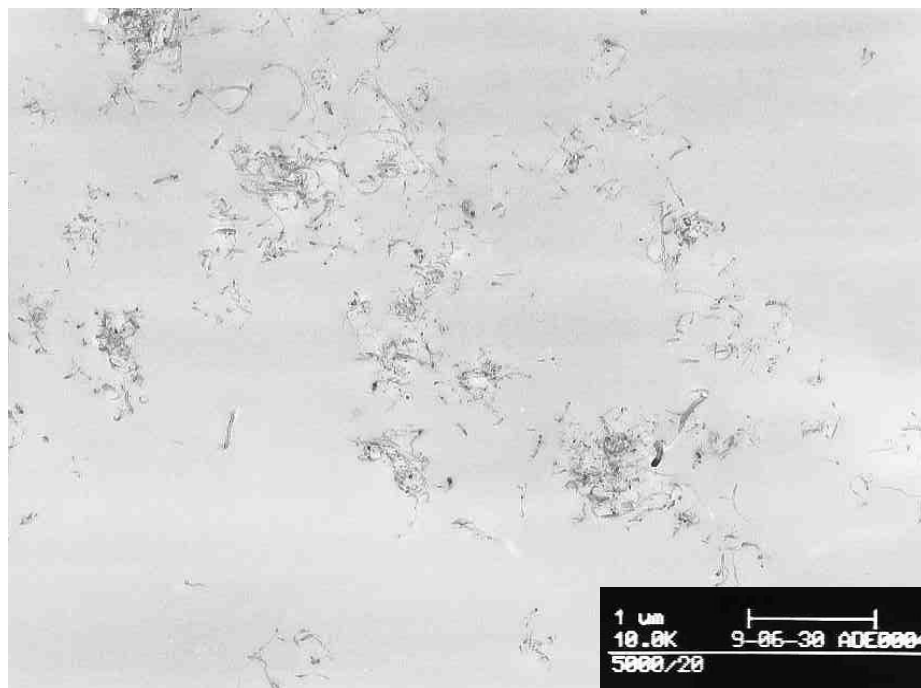


Figura 50 – Micrografia de transmissão (MET) da amostra 5000/20 – 0,50%

Nas análises de MET foram necessárias grandes ampliações para que fosse possível visualizar os CNT. Em decorrência disso, a área disponível para se investigar o nível de dispersão ficou muito reduzida, limitando-se a 1µm ou menor. As Figuras 48, 49 e 50 apresentam micrografias das amostras de dispersão mecânica. Nestas imagens é possível identificar alguns CNT dispersos, indicativo de um nível de dispersão razoável, considerando que foram visualizadas várias áreas similares a estas nas amostras de dispersão mecânica. Já, nas amostras sonificadas a quantidade de CNT visualizados foi muito baixa. Enquanto em algumas amostras (30/20 – 0,25% e 0,50%) foram encontrados apenas alguns poucos CNT, em outras, nenhum foi encontrado, mesmo quando repetida a análise. Dessa forma, é provável que o nível de dispersão das amostras sonificadas tenha sido inferior ao das amostras processadas no DRAIS.

As variações na dispersão dos CNT, visualizadas nas análises de MET, corroboram as análises de cinética de cura. Segundo os resultados de cinética, os CNT estariam interferindo na formação das ligações cruzadas durante a cura do material, sendo que maiores níveis de dispersão levariam a valores de E_a mais elevados. Considerando que as amostras sonificadas apresentaram valores baixos de E_a , o fato de terem sido encontrados poucos CNT nas análises de MET dessas amostras confirmaria que seus CNT estavam mais aglomerados (menos dispersos) do que nas amostras de dispersão mecânica.

6. CONCLUSÕES

Avaliando todos os resultados obtidos pode se dizer que tanto a atuação das forças de cisalhamento promovidas pela dispersão mecânica, quanto as ondas ultrassônicas geradas no processo de sonificação podem promover o desemaranhamento dos aglomerados, gerando nível considerável de dispersão. Contudo, as forças geradas em cada processo operam de modo diferente sobre o sistema epóxi/CNT.

Conforme constatado nas análises de MEV, o processamento por sonificação age de maneira mais localizada, iniciando o desemaranhamento e a dispersão dos CNT em regiões específicas dos aglomerados, provavelmente regiões com menor grau de aglomeração. Por outro lado, o processo de dispersão mecânica atua de forma mais abrangente sobre os emaranhados, iniciando e propagando o desemaranhamento e a dispersão dos CNT de maneira mais homogênea, atuando em todo o contorno do aglomerado.

Os resultados de deformação na ruptura das amostras (Fig. 29) confirmaram a atuação mais marcante das forças promovidas pelo processo de dispersão mecânica em relação às forças ultrassônicas. O nível de dispersão destas amostras seria superior ao das amostras sonificadas, uma vez que a maioria delas apresentou deformação na ruptura superior às misturas sonificadas. Também, considerando os resultados das análises cinéticas, quanto mais dispersos estiverem os CNT na matriz epóxi, menor será o grau de reticulação, portanto maior será a deformação. As análises de MET também indicaram que o nível de dispersão dos CNT era maior nas amostras de dispersão mecânica, corroborando mais uma vez os resultados de cinética.

Por fim, considerando os resultados encontrados, conclui-se que ambos os métodos podem separar e dispersar os CNT, porém o processo de dispersão mecânica parece apresentar certa vantagem sobre o processo de sonificação, em muito, devido à atuação mais homogênea das forças de cisalhamento na promoção do desemaranhamento dos aglomerados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a possibilidade de método de dispersão conjunto (sonificação + dispersão mecânica);
- Determinar o nível de dispersão dos sistemas epóxi/MWCNT por DMTA;
- Realizar análises de espalhamento dinâmico de luz (DLS) para determinar o nível de dispersão (quantitativo) dos sistemas epóxi/MWCNT pelo método de KIM et al ^[67].

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – THOSTENSON, E. T., CHOU, T. W., *Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites*. **Carbon**, v. 44, p. 3022 – 3029, 2006.
- 2 – OSAWA, E., **Perspectives of Fullerene Nanotechnology**. London, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- 3 – SCHULZ, M. J., KELKAR, A. D., SUNDARESAN, M. J., **Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials**. Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2006.
- 4 – GODDARD III, W. A., BRENNER, D. W., LYSHEVSKI, S. E., IAFRATE, G. J., **Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology**. 2ª Edição, Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2007.
- 5 – Reuters Group - U.S. lead in nanotech eroding, report finds. Disponível em < <http://www.reuters.com/article/idUSTRE62O48920100325?type=technologyNews> >. Acesso em abril 2010.
- 6 – LEE, J. W., *Overview of nanotechnology in Korea – 10 years blueprint*. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 4, p. 473 – 476, 2002.
- 7 – DECHANDT, S. T., Caracterização de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas. **Dissertação de mestrado**, UFPR, 2005.
- 8 – IJIMA, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. **Nature**, v. 354, p. 56 - 58, 1991.
- 9 – Imagem: carbono grafite e diamante. Disponível em < <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon> >. Acesso em março 2009.

- 10 – Imagem: fulereno. Disponível em < <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene> >. Acesso em março 2009
- 11 – RAO, A. P., ANDREWS, R., DERBYSHIRE, F., *Nanotube composite carbon fibers*. **Energeia Newsletter**, University of Kentucky, v. 9, n° 6, 1998. Disponível em < www.caer.uky.edu/energeiaPDFvol9-6.pdf >. Acesso em janeiro 2008.
- 12 – CHAE, H. G., CHOI, Y. H., MINUS, M. L., KUMAR, S., *Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber*. **Composite Science and Technology**, v. 69, p. 406 – 413, 2009.
- 13 – ZHANG, Q., LIU, J., SAGER, R., DAI, L., BAUR, J., *Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: influence of growth condition on fiber tensile properties*. **Composite Science and Technology**, v. 69, p. 594 – 601, 2009.
- 14 – GUO, H., HUANG, Y. D., MENG, L. H., LIU, L., FAN, D. P., LIU, X. D., *Interface property of carbon fibers/epoxy resin composite improved by hydrogen peroxide in supercritical water*. **Materials Letters**, v. 63, p. 1531 – 1534, 2009.
- 15 – CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 2ª Edição, New York, John Wiley & Sons Inc., 2004.
- 16 – ORNAGHI JR, H. L., CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICO-MECÂNICA DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS VIDRO/SISAL MOLDADOS POR RTM. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- 17 – ASI, O., *Effect of different woven linear densities on the bearing strength behavior of glass fiber reinforced epoxy composites pinned joints*. **Composite Structures**, v. 90, p. 43 – 52, 2009.

- 18 – LI, G., ZHANG, C., WANG, Y., LI, P., YU, Y., JIA, X., LIU, H., YANG, X., XUE, Z., RYU, S., *Interface correlation and toughness matching of phosphoric acid functionalized Kevlar fiber and epoxy matrix for filament winding composites*. **Composite Science and Technology**, v. 68, p. 3208 – 3214, 2008.
- 19 – ORIAKHI, C. O., *Polymer nanocomposition approach to advanced materials*. **Journal of Chemical Education**, v. 77, p. 1138 – 1146, 2000.
- 20 – KOO, J. H. **Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications**. New York, McGraw-Hill, 2006.
- 21 – ESTEVES, A. C. C., TIMMONS, A. B., TRINDADE, T., *Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos*. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798 – 806, 2004.
- 22 – ZHANG, X., WANG, G., *Luminescent CuS nanotubos as silver ion probes*. **Spectrochimica Acta: Part A**, v. 72, p. 1071 – 1075, 2009.
- 23 – YANG, K., GU, M., JIN, Y., MU, G., PAN, X., *Influence of surface treated multi-walled carbon nanotubes on cure behavior of epoxy nanocompósitos*. **Composites: Part A**, v. 39, p. 1670 – 1678, 2008.
- 24 – CHEN, H., JACOBS, O., WU, W., RÜDIGER, G., SCHÄDEL, B., *Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites*. **Polymer Testing**, v. 26, p. 351 – 360, 2007.
- 25 – RIEGEL, I. C., FREITAS, L. L., SAMIOS, D., *Envelhecimento Físico de Sistemas DGEBA/DDM Investigado por Análise Térmica (DSC/DMA)*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. jul/set, p. 58 – 645, 1999.
- 26 – CATALANI, A., BONICELLI, M. G., *Kinetics of the curing reaction of a diglycidil ether of bisphenol A with a modified polyamine*. **Thermochimica Acta**, v. 438, p. 126 – 129, 2005.

- 27 – MANO, E. B., MENDES, L. C., **Introdução a Polímeros**. 2ª Edição, São Paulo, Blücher, 1999.
- 28 – HARPER, C. A., **Handbook of Plastics, Elastomer and Composites**. 2ª Edição, New York, McGraw-Hill, 1992.
- 29 – Estrutura epoxy DGEBA. Disponível em < <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm> >. Acesso em maio 2009.
- 30 – IBEH, C. C., HUI, D., SHIVAKUMAR, K., **Literature Survey of Current State of Research on Nanocomposites & Multifunctional Materials**. Pittsburg State University, Pittsburg KS, New Orleans University, New Orleans LA, A & T University of North Carolina, NC. Disponível em < www.pittstate.edu/cncmm/documents/NanocompositesSURVEY-Ibeh%20et%20al012007.pdf >. Acesso em fevereiro 2008.
- 31 – SHAFFER, M. S. P., SANDLER, J. K. W., **Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites**. London Imperial College, UK, Bayreuth University, Bayreuth, Germany. Disponível em < www.worldscibooks.com/nanosci/etextbook/6317/6317_chap01.pdf >. Acesso em fevereiro 2008.
- 32 – XIE, X. L., MAIA, Y. W., ZHOU, X. P., *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review*. **Materials Science and Engineering**, v. 49, p. 89-112, 2005.
- 33 – GOJNY, F. H., WICHMANN, M. H. G., FIEDLER, B., SCHULTE, K., *Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study*. **Composites Science and Technology**, v, 65, p. 2300 – 2313, 2005.
- 34 – HAMADA, N., SAWADA, S., OSHIYAMA, A., *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules*. **Physical Review Letters**, v. 68, n. 10, p. 1578 – 1581, 1992.

- 35 – THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899 – 1912, 2001.
- 36 – LOOS, M. R., NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2007.
- 37 – KANG, J. W., HWANG, H. J., *Operating Frequency in a Triple-Walled Carbon-Nanotube Oscillator*. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 49, n. 4, p. 1488 – 1492, 2006.
- 38 – ROMERO, J. G. V., LUENGO, C. A., HUBER, J. G., ROSOLEN, J. M., *Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio*. **Química Nova**, v. 25, no. 1, p. 59 – 61, 2002.
- 39 – AGO, H., OHSHIMA, S., TSUKUAGOSHI, K., TSUJI, M., YUMURA, M., *Formation mechanism of carbon nanotubes in the gas-phase synthesis from colloidal solutions of nanoparticles*. **Current Applied Physics**, v. 5, p. 128 – 132, 2005.
- 40 – BANDA, S. CHARACTERIZATION OF ALIGNED CARBON NANOTUBE/POLYMER COMPOSITES. **Dissertação** (Master in Engineering Science), Virginia Commonwealth University, Richmond, Virginia. Disponível em < <http://etd.vcu.edu/theses/available/etd-12032004-160437/> >. Acesso em fevereiro 2008.
- 41 – Imagem: aglomerado de nanotubos. Disponível em < www.baytubes.com/downloads/datasheet_baytubes_c_150_p.pdf >. Acesso em abril 2008.

- 42 – HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., GORGA, R. E., *Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*. **Journal of Composite Material**, v. 40, n. 17, p. 1511 – 1575, 2006.
- 43 – GUADAGNO, L., VERTUCCIO, L., SORRENTINO, A., NADDEO, C., VITTORIA, V., IANNUZZO, G., CALVI, E., RUSSO, S., *Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes*. **Carbon**, v. 47, n. 10, p. 2419 – 2430, 2009.
- 44 – SEYHAN, A. T., GOJNY, F. H., TANOGLU, M., SCHULTE, K., *Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites*. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 374 - 379, 2007.
- 45 – LOOS, M. R., PEZZIN, S. H., AMICO, S. C., BERGMANN, C. P., COELHO, L. A. F., *The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbonnanotubes/epoxy composites*. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 6064 – 6069, 2008.
- 46 – CHEN, W., AUAD, M. L., WILLIAMS, R. J. J., NUTT, S. R., *Improving the dispersion and flexural strength of multiwalled carbon nanotubes/stiff epoxy composites through b-hydroxyester surface functionalization coupled with the anionic homopolymerization of the epoxy matrix*. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 2765 – 2772, 2006.
- 47 – LI, J., WONG, P. S., KIM, J. K., *Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets*. **Materials Science and Engineering: A**, v. 483 – 484, p. 660 – 663, 2008.
- 48 – PÖTSCHKE, P., BHATTACHARYYA, A. R., JANKE, A., *Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion*. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 137 – 148, 2004.

- 49 – BATTISTI, A., SKORDOS, A. A., PARTRIDGE, I. K., *Monitoring dispersion of carbon nanotubes in a thermosetting polyester resin. Composites Science and Technology*, v. 69, p. 1516 – 1520, 2009.
- 50 – ILCHAM, A., SRISURICHAN, A., SOOTTITANTAWAT, A., CHARINPANITKUL, T., *Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in poly(p-phenylene) thin films and their electrical characteristics. Particuology*, v. 7, p. 403 – 407, 2009.
- 51 – BAL, S., SAMAL, S. S., *Carbon nanotube reinforced polymer composites – A state of the art. Material Science Bulletin*, v. 30, p. 379-386, 2007.
- 52 – DRURY, J. C., **Ultrasonic Flaw Detection for Technicians**. 3a Edição, Silverwing Ltd, 2004.
- 53 – SUAVE, J., COELHO, L. A. F., AMICO, S. C., PEZZIN, S. H., *Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated - SWNT. Materials Science and Engineering: A*, v. 509, p. 57 – 62, 2009.
- 54 – HERNÁNDEZ – PÉREZ, A. H., AVILÉS, F., PAT, A. M., GONZÁLEZ, A. V., FRANCO, P. J. H., PÉREZ, P. B., *Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. Composites Science and Technology*, v. 68, p. 1422 - 1431, 2008.
- 55 – KIM, J. A., SEONG, D. G., KANG, T. J., YOUN, J. R., *Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. Carbon*, v. 44, p. 1898 - 1905, 2006.
- 56 – LOOS, M. R., COELHO, L. A. F., PEZZIN, S. H., AMICO, S. C., *Effect of Carbon Nanotubes Addition on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Matrices. Materials Research*, v. 11, p. 347 - 352, 2008.

- 57 – SONG, Y. S., YOUN, J. R., *Influence of dispersion states of carbon nanotubos on physical properties of epoxy nanocompósitos.* **Carbon**, v. 43, p. 1378 – 1385, 2005.
- 58 – SCHANDLER, L. S., GIANNARIS, S. C., AJAYAN. P. M., *Load transfer in carbon nanotube epoxy composites.* **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 3942 – 3944, 1998.
- 59 – ALLAOUI, A., BAI, S., CHENG, H. M., BAI, J. B., *Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composites.* **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 1993 – 1998, 2002.
- 60 – KEARNS, J. C., SHAMBAUGH, R. L., *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes.* **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2079 – 2084, 2002.
- 61 – WONG, M., PARAMSOTHY, M., XU, X. J., REN, Y., LI, S., LIAO, K., *Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface.* **Polymer**, v. 44, p. 7757 – 7764, 2003.
- 62 – FRANKLAND, S. J. V., HARIK, V. M., *Analysis of carbon nanotube pull-out from a polymer matrix.* **Surface Science**, v. 505, p. 103 – 108, 2003.
- 63 – PROLONGO, S. G., BURÓN, M., GUDE, M. R., CHAOS-MORÁN, R., CAMPO, M., UREÑA, A., *Effects of dispersion techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocompósitos.* **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 2722 – 2730, 2008.
- 64 – GOJNY, F.H., WICHMANN, M.H.G., KÖPKE, U., FIEDLER, B., SCHULTE, K., *Carbon nanotube - reinforced epoxy - composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content.* **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 2363 - 2371, 2004.

- 65 – LAU, K., LU, M., LAM, C., CHEUNG, H., SHENG, F., LI, H., *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion*. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 719 – 725, 2005.
- 66 – KIM, S. H., LEE, W. I., PARK, J. M., *Assessment of dispersion in carbon nanotube reinforced composites using differential scanning calorimetry*. **Carbon**, v. 47, p. 2699 – 2703, 2009.
- 67 – KIM, S. H., LEE, W. I., KIM, B. S., PARK, J. M., PARK, J. K., *Assessment of state of dispersion for epoxy/CNT nanocomposites*. **Anais da 17th International Conference on Composite Materials (ICCM 17)**, Edinburgo, 2009.
- 68 – LEE, J. Y., CHOI, H. K., SHIM, M. J., KIM, S. W., *Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis*. **Thermochimica Acta**, v. 343, p. 111 – 117, 2000.
- 69 – ABDALLA, M., DEAN, D., ROBINSON, P., NYAIRO, E., *Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification*. **Polymer**, v. 49, p. 3310 – 3317, 2008.
- 70 – ABDALLA, M., DEAN, D., ADIBEMPED, D., NYAIRO, E., ROBINSON, P., THOMPSON, G., *The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposites*. **Polymer**, v. 48, p. 5662 – 5670, 2007.
- 71 – ZHOU, T., WANG, X., LIU, X., XIONG, D., *Influence of multi-walled carbon nanotubes on the cure behavior of epoxy/imidazole system*. **Carbon**, v. 47, p. 1112 – 1118, 2009.

- 72 – ZHOU, Y., PERVIN, F., LEWIS, L., JEELANI, S., *Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes – reinforced epoxy. **Materials Science and Engineering: A***, v. 452 – 453, p. 657 – 664, 2007.
- 73 – WANG, A. Z., CHEN, L., HOU, W., LAN, Y. X., LU, M. G., *Effect of carbon nanotubes incorporation on the cure reaction of epoxy resin detected by DSC. **Polymer Materials Science and Engineering***, v. 23, p. 157 – 160, 2007.
- 74 – PUGLIA, D., VALENTINI, L., ARMENTANO, J., KENNY, J. M., *Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Ramam spectroscopy. **Diamond and Related Materials***, v. 23, p. 827 – 832, 2003.
- 75 – PUGLIA, D., VALENTINI, L., KENNY, J. M., *Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and Ramam spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science***, v. 88, p. 452 – 458, 2003.
- 76 - SUAVE, J., ESTUDO DA ADIÇÃO DE SOLVENTES E DAS CONDIÇÕES DE SONIFICAÇÃO NO PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADOS COM NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES CARBOXILADOS. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2008.
- 77 - GUZMÁN DE VILLORIA, R., MIRAVETE, A., CUARTERO, J., CHIMINELLI, A., TOLOSANA, N., *Mechanical properties of SWNT/epoxy composites using two different curing cycles. **Composites: Part B***, v. 37, p. 273 - 277, 2006.
- 78 - CI, L., BAI, J. B., *The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. **Composites Science and Technology***, v. 66, p. 599 - 603, 2006.

79 – SBIRRAZZUOLI, N., VYAZOVKIN, S., *Learning about epoxy cure mechanisms from isoconversional analysis of DSC data*. **Thermochimica Acta**, v. 388, p. 289-298, 2002.

80 – LI, S., JÄRVELÄ, P., *Application of a model-free isoconversional method to the cure of phenolic systems*. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, p. 1525-1528, 2001.

81 - THOMAS, R., DURIX, S., SINTUREL, C., OMONOV, T., GOOSSENS, S., GROENINCKX, G., MOLDENAERS, P., THOMAS, S., *Cure kinetics, morphology and miscibility of modified DGEBA-based epoxy resin - Effects of a liquid rubber inclusion*. **Polymer**, v. 48, p. 1695 - 1710, 2007.