



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

**FUNCIONALIZAÇÃO NÃO COVALENTE DE NANOTUBOS
DE CARBONO E GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM
COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI.**

VIVIANE CRISTINA MUNHOZ

Belo Horizonte, 11 de março de 2016.

Viviane Cristina Munhoz

**FUNCIONALIZAÇÃO NÃO COVALENTE DE NANOTUBOS
DE CARBONO E GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM
COMPÓSITOS CARBONO/EPÓXI.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação.

Orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2016

M966f

Munhoz, Viviane Cristina.

Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi [manuscrito] / Viviane Cristina Munhoz. – 2016.

xv, 82 f., enc.: il.

Orientador: Antônio Ferreira Ávila.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 73-82.

Bibliografia: f. 63-72.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Compósitos poliméricos - Teses. 3. Nanotubos de carbono - Teses. 4. Agentes ativos de superfícies - Teses. I. Ávila, Antônio Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel.: +55 31 3409.5145
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"FUNCIONALIZAÇÃO NÃO COVALENTE DE NANOTUBOS DE
CARBONO E GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM COMPÓSITOS
CARBONO/EPÓXI"**

VIVIANE CRISTINA MUNHOZ

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de "**Mestre em Engenharia Mecânica**", na área de concentração de "**Processos de Fabricação**".

Dissertação aprovada no dia 11 de março de 2016.

Por:

Handwritten signature of Prof. Antonio Ferreira Ávila in black ink.

Prof. Antonio Ferreira Ávila
Orientador - Departamento de Engenharia Mecânica/UFMG

Handwritten signature of Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins in black ink.

Profa. Vanessa de Freitas Cunha Lins
Departamento de Engenharia Química/UFMG

Handwritten signature of Prof. Patricia Santiago de Oliveira Patricio in black ink.

Prof. Patricia Santiago de Oliveira Patricio
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais/CEFET

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças para superar os desafios e dificuldades e conseguir alcançar meus objetivos;

Ao professor Antônio Ávila pelo conhecimento compartilhado, pela confiança e por toda ajuda e assistência durante a realização deste trabalho;

Ao Gabriel pela compreensão e por me motivar nos momentos mais difíceis;

À minha mãe e minhas irmãs pelo carinho, apoio e por estarem sempre ao meu lado;

À Aline pela ótima companheira de aulas, trabalhos, laboratório, congressos e pela amizade, principalmente nas dificuldades;

Ao Elvis pelo auxílio durante a realização deste trabalho e por compartilhar seus conhecimentos em Engenharia Mecânica;

A todos do Laboratório de Mecânica de Compósitos pela grande ajuda com a parte experimental e por tornarem o ambiente de trabalho mais prazeroso. Em especial agradeço a Suchilla, Jéssica, Luciana, Maria Clara, Fernanda, Camila e Adriene pela ajuda com a preparação dos cerca de 450 corpos de prova e 890 tabs;

À Jéssica de Paula, do Centro de Microscopia, pela paciência e cooperação com as análises e com o tratamento dos dados;

À Maria Sylvia pela atenção e pela disponibilidade com as análises do Raman;

Ao professor Vicente Buono pela disponibilização do laboratório e à Andréia Bicalho pela realização das análises de DRX;

À Marina, secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFMG, por toda a paciência e ajuda com questões burocráticas;

A todos os amigos e familiares que me apoiaram e torceram pela conclusão deste trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desse projeto;

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

“What we anticipate seldom occur; but what we least expect generally happens.”

Benjamin Disraeli

RESUMO

A adição de grafeno e nanotubos de carbono (CNT) em materiais compósitos para melhoria das propriedades mecânicas vem sendo relatada por diferentes autores. No entanto, essas estruturas tendem a se aglomerar quando a energia do processo de dispersão é removida, devido às interações de van der Waals entre os nanotubos e as camadas de grafeno. Uma possível solução para esse problema seria a funcionalização não covalente destas nanoestruturas usando surfactantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do uso de surfactantes no comportamento de compósitos carbono/epóxi nanomodificados por grafeno e CNT. Foram utilizados grafeno multicamadas e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, os quais foram dispersos com os surfactantes dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e polioxietilenononilfenil éter (IGEPAL® CO-890). As análises morfológicas e estruturais foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. As propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tração (ASTM D3039), de flexão em três pontos (ASTM D790) e do tipo *dog bone* (ASTM D638). Tanto no teste de tração quanto no de flexão os valores de rigidez obtidos foram estatisticamente iguais ao do branco, indicando que esta propriedade não foi afetada pela funcionalização das nanoestruturas. No entanto, a resistência à tração apresentou aumento de 23,5% e a resistência à flexão foi melhorada em 11,5% quando o surfactante não iônico CO890 foi utilizado. Os resultados dos ensaios do tipo *dog bone* indicaram que houve uma mudança no modo de falha de frágil para dúctil com a adição das nanoestruturas. Os resultados das análises morfológicas e estruturais indicaram que as nanoestruturas de carbono foram satisfatoriamente funcionalizadas pelos surfactantes utilizados.

Palavras chave: *Nanocompósitos, grafeno, nanotubos de carbono, surfactantes.*

ABSTRACT

The addition of graphene and carbon nanotubes (CNT) as nanofillers in composite materials to improve its mechanical properties has been reported by different authors. However, these structures have the tendency to agglomerate when the energy provided by the dispersion process is removed, due to the van der Waals forces between nanotubes and graphene sheets. One possible solution to overcome this problem is the non-covalent functionalization of these nanostructures by the usage of surfactants. This research goal is to analyze the surfactant effect on the overall behavior of carbon/epoxy composites nanomodified by graphene and carbon nanotubes. Multi-layered graphene and multiwall carbon nanotubes were dispersed with the surfactants Sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) and Polyoxyethylenonylphenyl ether (IGEPAL® CO-890). The morphological and structural analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The mechanical properties were evaluated by tensile tests (ASTM D 3039), three point bending test (ASTM D 790) and tensile tests of dog bone shape specimens (ASTM D638). The stiffness values obtained in both tensile and bending tests were statistically equal to the blank, indicating that the stiffness seems to be insensitive to functionalized nanostructures. Nevertheless, an improvement on the ultimate strength of 23.5% for tensile tests and of 11.5% for bending tests was observed when the non-ionic CO890 surfactant was employed. The results of the dog bone tensile tests indicate a change on epoxy behavior from brittle to ductile. The morphological and structural analysis results indicated that the carbon nanostructures were well functionalized by the surfactants used.

Keywords: *Nanocomposites, graphene, carbon nanotubes, surfactants.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 - Estrutura do Boeing 787.....	4
FIGURA 02 - Classificação hierárquica dos compósitos.....	6
FIGURA 03 - Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA)	10
FIGURA 04 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas	15
FIGURA 05 - Configurações de dispersão das nanopartículas	16
FIGURA 06 - Diagrama esquemático da estrutura da montmorilonita.....	17
FIGURA 07 - Estruturas moleculares dos alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono, (e) grafeno	18
FIGURA 08 - Microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono dispostos numa estrutura hexagonal	19
FIGURA 09 - Representação de nanotubo de carbono de parede única (A), nanotubo de carbono de parede múltipla (B) e as dimensões tipicamente encontradas nessas estruturas....	23
FIGURA 10 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs.....	24
FIGURA 11 - Representação esquemática dos tipos de dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.....	27
FIGURA 12 - Estrutura química do dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)	28
FIGURA 13 - Estrutura química do polioxietilenononifenil éter (IGEPAL® CO-890).....	29
FIGURA 14 - Ilustração esquemática das diferentes possibilidades de organização das moléculas de surfactante na superfície do CNT. (a) micelas cilíndricas, vista lateral e da seção transversal; (b) semi-micela; (c) distribuição aleatória	30
FIGURA 15 - Possibilidades de distribuição das moléculas de surfactantes iônicos na superfície do CNT. (A) perpendicularmente à superfície do nanotubo, formando uma	

monocamada. (B) em semi-cilindros orientados paralelamente ao eixo do nanotubo. (C) em semi-cilindros orientados perpendicularmente ao eixo do nanotubo	30
FIGURA 16 - Fibra de carbono entrelaçada utilizada na produção dos compósitos.	32
FIGURA 17 - Representação esquemática da laminação manual ou <i>hand lay-up</i>	34
FIGURA 18 - Representação esquemática dos corpos de prova para ensaio de tração	36
FIGURA 19 - Corpos de prova para ensaio de tração.	36
FIGURA 20 - (a) Máquina universal de ensaios; (b) montagem para ensaio de tração; (c) montagem para ensaio de flexão em três pontos.	37
FIGURA 21 - Corpos de prova para ensaio <i>dog bone</i>	38
FIGURA 22 - Rigidez à tração após teste ANOVA.....	40
FIGURA 23 - Resistência à tração após teste ANOVA.	41
FIGURA 24 - Curva tensão-deformação para o ensaio de tração.	41
FIGURA 25 - Rigidez à flexão após teste ANOVA.....	42
FIGURA 26 - Resistência à flexão após teste ANOVA.....	43
FIGURA 27 - Curva tensão-deformação para o ensaio de flexão.	43
FIGURA 28 - Curvas tensão-deformação dos ensaios <i>dog bone</i>	44
FIGURA 29 - Rigidez à tração dos ensaios <i>dog bone</i>	44
FIGURA 30 - Resistência à tração dos ensaios <i>dog bone</i>	45
FIGURA 31 - Fratura frágil do sistema epóxi (branco) após ensaio de tração.	45
FIGURA 32 - Fraturas dos CPs após ensaios de tração. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.	46
FIGURA 33 - Curvas tensão-deformação dos ensaios de tração dos compósitos.....	46

FIGURA 34 - Fratura dos compósitos após ensaio de tração. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.....	47
FIGURA 35 - Espectros FTIR (a) SDBS; (b) CNT+SDBS; (c) MLG+SDBS; (d) CO890; (e) CNT+CO890; (f) MLG+CO890	49
FIGURA 36 - Difratoograma de raios-X das amostras analisadas.....	50
FIGURA 37 - Difratoogramas das amostras analisadas com os diâmetros médios das partículas. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.	52
FIGURA 38 - (a) MLG; (b) MLG+CO890; (c) MLG+SDBS; (d) CNT; (e) CNT+CO890; (f) CNT+SDBS.....	54
FIGURA 39 - Imagem MEV mostrando as fibras de carbono impregnadas pelo sistema epóxi nanomodificado.	56
FIGURA 40 - Imagem MEV indicando a fratura dúctil do compósito após ensaio de flexão da amostra 33.	56
FIGURA 41 - Imagens microscopia eletrônica de varredura. (a) região da falha após ensaio de tração; (b) falha das fibras de carbono.....	56
FIGURA 42 - Imagens em 2D obtidas na AFM. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.....	58
FIGURA 43 - Imagens em 3D obtidas na AFM supostamente representando folhas de grafeno empilhadas. (a) amostra 19; (b) amostra 33.	59
FIGURA 44 - Imagens em 3D obtidas na AFM supostamente representando CNTs. (a) amostra 25; (b) amostra 33.	60
FIGURA 45 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 2 a 9.	73
FIGURA 46 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 10 a 17.	73

FIGURA 47 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 18 a 25.	74
FIGURA 48 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 26 a 33.	74
FIGURA 49 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 34 a 37.	75
FIGURA 50 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 2 a 9.....	75
FIGURA 51 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 10 a 17.....	76
FIGURA 52 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 18 a 25.....	76
FIGURA 53 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 26 a 33.....	77
FIGURA 54 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 34 a 37.....	77
FIGURA 55 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 2 a 9.	78
FIGURA 56 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 10 a 17.	78
FIGURA 57 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 18 a 25.	79
FIGURA 58 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 26 a 33.	79
FIGURA 59 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 34 a 37.	80

FIGURA 60 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 1 a 9.....	80
FIGURA 61 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 1 a 9.....	81
FIGURA 62 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 18 a 25.....	81
FIGURA 63 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 26 a 33.....	82
FIGURA 64 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 34 a 37.....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Propriedades mecânicas de fibras sintéticas.....	7
TABELA 02 - Comparação entre tipos de fibras mais recorrentes.....	9
TABELA 03 - Vantagens e desvantagens dos polímeros em relação a outras matrizes	10
TABELA 04 - Propriedades mecânicas de alguns tipos de resina	13
TABELA 05 - Características do sistema epóxi utilizado.....	33
TABELA 06 - Características dos grupos de teste.....	35
TABELA 07 - Tamanho médio das nanopartículas por DRX.....	51
TABELA 08 - Tamanho médio das nanopartículas por Raman.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CNT	Nanotubos de carbono
CO890	Polioxietilenononilfenil éter
CP	Corpo de prova
CVD	Deposição química a vapor
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HOPG	Grafite pirolítico altamente orientado
I _D /I _G	Ralação entre as bandas D e G do espectro Raman
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLG	Grafeno de múltiplas camadas
MWNT	Nanotubos de carbono de múltiplas camadas
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEEK	Poliéter éter cetona
PMMA	Polimetilmetacrilato
PS	Poliestireno
SDBS	Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SWNT	Nanotubos de carbono de camada única
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	3
2.1	Geral.....	3
2.2	Específicos.....	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Materiais compósitos.....	4
3.1.1	Reforços.....	5
3.1.2	Matrizes.....	8
3.1.3	Interface reforço/matriz.....	13
3.2	Nanocompósitos.....	14
3.2.1	Nanoestruturas de carbono.....	18
3.2.2	Dispersão de nanopartículas e o uso de surfactantes.....	26
4.	METODOLOGIA.....	32
4.1	Materiais e equipamentos.....	32
4.2	Funcionalização das nanoestruturas.....	33
4.3	Preparo dos laminados.....	34
4.4	Ensaio mecânicos.....	36
4.5	Ensaio do tipo <i>dog bone</i>	37
4.6	Análises morfológicas.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	Ensaio mecânicos.....	40
5.2	Ensaio do tipo <i>dog bone</i>	43
5.3	Análises morfológicas.....	48
5.3.1	Infravermelho.....	48
5.3.2	Difração de Raios-X.....	48
5.3.3	Espectroscopia Raman.....	52

5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura	55
5.3.5	Microscopia de força atômica.....	57
6.	CONCLUSÃO.....	61
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
	ANEXO A	73
A.1	Análise estatística dos ensaios de flexão	73
A.1.1	Rigidez à flexão	73
A.1.2	Resistência à flexão	75
A.2	Análise estatística dos ensaios de tração	78
A.2.2	Rigidez à tração	78
A.2.2	Resistência à tração.....	80

1. INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento que apresenta excelentes propriedades como alta estabilidade em condições ambientes, diferentes tipos de hibridização, formação de fortes ligações covalentes e facilidade de formação de compostos. Seus alótropos grafite e diamante já são utilizados desde a antiguidade, no entanto, as nanoestruturas fulereno, nanotubos de carbono (CNT) e grafeno só foram descobertos experimentalmente nas últimas décadas. Estas nanoestruturas combinam a baixa densidade e flexibilidade mecânica de materiais orgânicos com as propriedades mecânicas e elevada resistência química e térmica dos materiais inorgânicos. Desde a descoberta do fulereno em 1985, as nanoestruturas de base carbono vêm recebendo grande atenção na ciência de materiais, devido às propriedades únicas e à variada possibilidade de aplicações tecnológicas (LEE et al., 2011; WONG & AKINWANDE, 2011).

O grande interesse por esses alótropos do carbono, principalmente CNT e grafeno, deve-se a suas excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas. Além disso, os nanotubos de carbono e o grafeno são estruturas anisotrópicas em uma e duas dimensões, respectivamente, com uma ampla distribuição de suas massas molares. Devido à combinação de módulo de elasticidade e resistência à tração elevados, baixa densidade e tamanho em escala nanométrica, estas nanoestruturas de carbono são materiais promissores para melhorar as propriedades físico-químicas e mecânicas de materiais compósitos. No entanto, essa melhoria depende de uma boa distribuição destas nanoestruturas de carbono na matriz polimérica e da ligação interfacial entre as nanopartículas e o polímero (KUILLA et al., 2010).

Devido às fortes interações de van der Waals entre as paredes dos nanotubos e as camadas de grafeno, essas nanoestruturas tendem a formar aglomerados e para evitá-los a funcionalização das nanopartículas tem se tornado uma possível solução para este problema. De acordo com Kuila et al. (2012) e Bystrzejewski et al. (2010), a funcionalização não covalente é uma técnica que modifica a superfície de nanoestruturas sem alterar sua estrutura e pode ser feita pela adsorção de surfactantes ou de pequenas moléculas aromáticas. Para o caso de nanoestruturas de carbono, Tkalya et al. (2012) sugere o uso de surfactantes para evitar que essas nanopartículas se aglomerem durante o processo de dispersão na matriz polimérica. Segundo Tkalya et al. (2012) e Pu et al. (2012) os surfactantes dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) e polioxietilenononilfenil éter (IGEPAL CO890) são os mais adequados para melhorar a dispersão de nanotubos de carbono e grafeno.

O presente trabalho tem por objetivo investigar os efeitos da adição de grafeno e CNT em compósitos carbono/epóxi e avaliar a influência do uso de surfactantes no processo de dispersão dessas nanoestruturas na matriz polimérica. Para isto foram utilizadas as seguintes estratégias:

- Funcionalização das nanoestruturas de carbono com surfactante;
- Desenvolvimento dos compósitos carbono/epóxi nanomodificados;
- Análise das propriedades mecânicas por meio de ensaios de tração (compósito e sistema epóxi) e flexão (compósito);
- Análises morfológicas e estruturais utilizando MEV, AFM, DRX, Raman e FTIR.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolvimento e análise de compósitos carbono/epóxi nanomodificados por grafeno multicamadas (MLG) e nanotubos de carbono (CNT). As nanoestruturas de carbono foram funcionalizadas com dois tipos de surfactante (iônico e não iônico) para avaliar sua influência no processo de dispersão na matriz epóxi.

2.2 Específicos

- Funcionalizar CNT e MLG com surfactantes diferentes;
- Desenvolver compósitos carbono/epóxi nanomodificados;
- Analisar diferentes concentrações e combinações de CNT e MLG funcionalizados com surfactantes ou não;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos por meio de ensaios de tração e flexão;
- Análise da funcionalização das nanoestruturas por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e por espectroscopia Raman;
- Caracterização dos nanocompósitos desenvolvidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X;
- Avaliação do sistema epóxi nanomodificado por microscopia de força atômica (AFM) e por ensaios do tipo *dog bone*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais compósitos

Inúmeras tecnologias modernas, por necessitarem de materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, pelos materiais cerâmicos e pelos polímeros convencionais, só se tornaram viáveis com o advento dos materiais compósitos. Conquistas científicas relevantes nas áreas aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, de artigos esportivos, entre outras, devem-se ao uso desse tipo de material (CALLISTER, 2006; LEVY NETO & PARDINI, 2006). O uso de compósitos, principalmente os reforçados por carbono, permite uma significativa redução do peso de determinadas estruturas, além de melhorar as resistências à corrosão e à fadiga de componentes de aeronaves, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade, artigos esportivos, como raquetes de tênis e tacos de golfe, implantes ortopédicos entre outras aplicações (LEVY NETO & PARDINI, 2006). A FIG 01 apresenta a estrutura do Boeing 787, o qual apresenta 50% em peso constituído de material compósito. Embora sejam frequentemente associados a tecnologias mais recentes, a origem dos materiais compósitos é bastante antiga. A madeira, formada por fibras de celulose envolvidas por lignina, e o osso, formado por fibras de colágeno unidas pela matriz mineral de apatita, são exemplos naturais de materiais compósitos (CHAWLA, 2011).

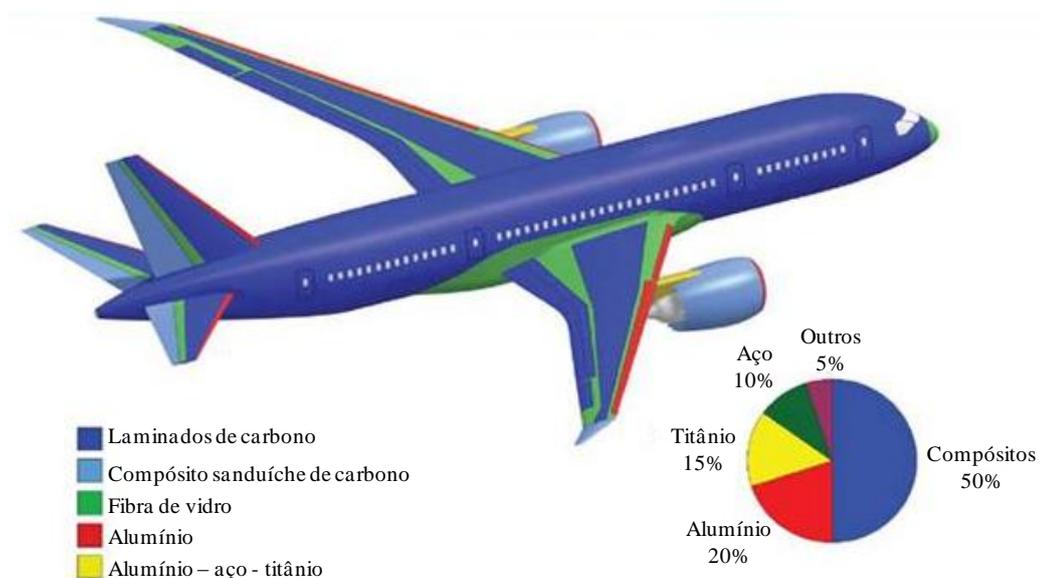


FIGURA 01 - Estrutura do Boeing 787. (Adaptado de SILVA NETO, 2011)

De acordo com Callister (2006), os materiais compósitos podem ser, de modo geral, definidos como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de maneira a se obter uma melhor combinação de propriedades. A maioria dos materiais compósitos sintéticos foi desenvolvida com o intuito de melhorar características mecânicas como resistência, rigidez e tenacidade em diferentes condições. Nestes materiais, normalmente, é possível distinguir uma fase de reforço e outra aglutinante, chamada matriz, a qual é contínua e envolve o reforço, permitindo que estes transfiram esforços mecânicos entre si (CALLISTER, 2006; LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Um esquema simples para a classificação dos materiais compósitos está mostrado na FIG 02. Observa-se nesse esquema que os compósitos podem ser reforçados por fibras ou partículas. Os compósitos particulados podem ser reforçados por partículas de tamanhos variados, dispersas aleatoriamente na matriz. Devido a essa dispersão aleatória, esse tipo de compósito é considerado quase homogêneo e quase isotrópico (CARVALHO, 2011). Caso o reforço seja constituído por fibras, essas podem ser orientadas em multidireções, multicamadas ou na forma de camadas isoladas. Os compósitos de camada única podem ser constituídos de fibras curtas ou contínuas. Quando são utilizadas fibras contínuas, essas podem ser unidirecionais ou bidirecionais (tecidos). Nos compósitos reforçados por fibras curtas são empregadas pequenas fibras ou *whiskers* (nanocristais muito finos de alta razão de aspecto) dispersos de modo aleatório ou orientado na matriz. No caso dos compósitos multicamadas, pode-se utilizar um único tipo de fibra (laminado), ou mais de um tipo de fibra, ou lâminas metálicas intercaladas com lâminas de compósitos (híbridos) (CARVALHO, 2011; LEVY NETO & PARDINI, 2006).

3.1.1 Reforços

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, fibras curtas, nanocristais de celulose, ou partículas. Tecnicamente, os compósitos reforçados com fibras são os mais importantes e os mais utilizados, uma vez que com este tipo de reforço os materiais se tornam mais resistentes e rígidos que com qualquer outro tipo de reforço (CALLISTER, 2006; CHAWLA, 2011). Isso se deve ao fato das fibras apresentarem alta resistência e módulo de elasticidade, o que faz com que suportem a maior parte da carga (CHUNG, 2009).

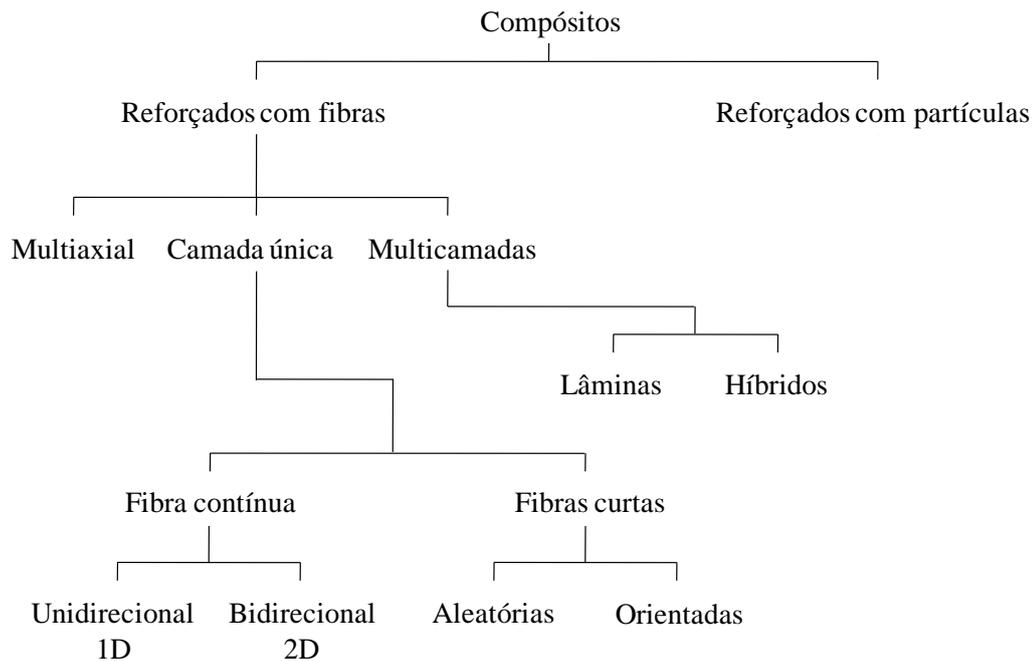


FIGURA 02 - Classificação hierárquica dos compósitos. (Adaptado de LEVY NETO e PARDINI, 2006, p.4)

Existem diversos tipos de fibras que podem ser utilizadas como reforços, incluindo fibras naturais. Pode-se citar como vantagens desse tipo de fibra a baixa massa específica, o baixo custo, a alta disponibilidade, além de serem recicláveis, não tóxicas e biodegradáveis. No entanto, as fibras naturais são utilizadas em situações, nas quais não é necessário um reforço mecânico significativo, já que suas propriedades mecânicas são inferiores as das fibras sintéticas. Além disso, não são uniformes e apresentam alta sensibilidade aos efeitos ambientais como temperatura e umidade, o que dificulta o processamento e limita sua aplicação como reforço. As fibras celulósicas como o algodão, linho, juta, cânhamo e sisal são utilizadas pela indústria têxtil, enquanto a madeira e a palha podem ser utilizadas pela indústria de papel (LEVY NETO & PARDINI, 2006; CHAWLA, 2011).

As fibras sintéticas mais utilizadas como reforço são as fibras de vidro, as fibras de carbono e a aramida. Uma comparação de algumas propriedades dessas fibras é apresentada na TAB 01.

A fibra de vidro é a mais utilizada, devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração e grande inércia química (LEVY NETO & PARDINI, 2006). Quando associada a uma matriz polimérica, produz um compósito de resistência específica elevada, além de tornar o compósito útil para utilização em uma variedade de ambientes corrosivos (CALLISTER, 2006). No entanto, as fibras de vidro apresentam baixo módulo de elasticidade, auto-abrasividade, baixa resistência à fadiga e não exibem a rigidez necessária para algumas

aplicações (CALLISTER, 2006; LEVY NETO & PARDINI, 2006). Estas fibras podem ter composições químicas variadas e as fibras de vidro mais comuns são as do tipo *E*, *C* e *S*. O termo *E* refere-se a elétrico, já que este tipo de fibra é um bom isolante elétrico. O termo *C* é derivado de corrosão, pois este tipo de fibra é mais resistente à corrosão química que os outros tipos. Já o termo *S* é referente à sílica, uma vez que este tipo de fibra apresenta teor de sílica mais elevado, fazendo com que a resistência a altas temperaturas seja maior (CHAWLA, 2011). As aplicações mais familiares incluem as carcaças de meios de transporte automotivos e marítimos, as tubulações de plástico reforçado por fibras, os recipientes para armazenamento e os pisos industriais (CALLISTER, 2006).

TABELA 01 - Propriedades mecânicas de fibras sintéticas. (Adaptado de CHAWLA, 2011)

Fibras	Módulo de elasticidade E (GPa)	Resistência à tração σ_u (GPa)	Densidade ρ (g/cm³)
Vidro – E	77,0	3,5	2,54
Vidro – S	85,0	4,5	2,48
Carbono (Hercules AS4)	240,0	3,6	1,80
Carbono (Hercules IM7)	280,0	5,2	1,80
Carbono (Toray T300)	385,0	3,5	1,80
Aramida (Kevlar [®] 49)	125,0	3,8	1,44
Aramida (Kevlar [®] 29)	65,0	3,8	1,45

As fibras de aramida possuem alta resistência, alto módulo e estabilidade térmica, além de apresentar excepcional relação resistência-peso, sendo superior à exibida pelos metais. Existem vários materiais aramidas, sendo o mais comum conhecido por Kevlar, nome comercial da empresa DuPont. As aplicações mais comuns dos compósitos de aramida incluem produtos balísticos (coletes à prova de balas), artigos esportivos, pneus, cordas, carcaças de mísseis, vasos de pressão, além de serem empregadas como um substituto para o amianto em freios automotivos e em revestimentos de embreagens (CALLISTER, 2006).

As fibras de carbono são um material de alto desempenho, sendo o tipo de reforço mais utilizado em compósitos avançados com matriz polimérica (CALLISTER, 2006). São produzidas a partir da pirólise controlada de precursores orgânicos, sendo os mais comuns poliacrilonitrila (PAN), fibras de celulose (raiom) e piches de petróleo e alcatrão de hulha. No processo de pirólise, o tratamento térmico remove oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, originando as fibras de carbono (LEVY NETO & PARDINI, 2006). O tipo de processamento, bem como as características da fibra resultante, variam de acordo com o precursor utilizado (CALLISTER, 2006). Essas fibras não são totalmente cristalinas, sendo formadas por regiões

grafíticas e regiões amorfas. O grau de cristalinidade depende do processo de fabricação, e de modo geral, aumenta com o aumento da temperatura. Quanto maior o grau de cristalinidade e menores os defeitos da fibra, melhores são as propriedades mecânicas (CALLISTER, 2006; CHUNG, 2009; LEVY NETO & PARDINI, 2006). Após a carbonização as fibras se tornam amorfas (não cristalinas) e são chamadas de turbostráticas. Nesse caso, ainda existem camadas de carbono, no entanto estas não são tão extensas e nem muito planas e paralelas. Para que as fibras adquiram um maior grau de cristalinidade, o processo de carbonização necessita ser seguido de um processo de grafitização, empregando temperaturas na faixa de 2300-3000°C (CHUNG, 2009). Entre as vantagens da fibra de carbono pode-se citar a alta resistência e o alto módulo de elasticidade específicos; em temperatura ambiente não são afetadas pela umidade ou por diversos solventes, ácidos e bases; apresentam uma diversidade de características físicas e mecânicas (CALLISTER, 2006). Essas fibras apresentam importância estrutural, devido à baixa densidade, alto módulo de Young e alta resistência, e também importância funcional, decorrente da sua elevada condutividade elétrica. Possuem ainda coeficiente de expansão térmica próximo de zero. Essas propriedades fazem com que os compósitos de fibra de carbono sejam úteis em dissipadores de calor e em estruturas que necessitem de estabilidade dimensional (CHUNG, 2009). Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono são largamente utilizados em equipamentos esportivos e de recreação (varas de pesca, tacos de golfe, raquetes de tênis, etc.), em carcaças de motores de foguete enroladas com filamentos, em vasos de pressão e componentes estruturais de aeronaves, em asas fixas e em helicópteros (CALLISTER, 2006).

A TAB 02 apresenta uma comparação das vantagens e desvantagens dos tipos de reforços mais utilizados.

3.1.2 Matrizes

Os principais tipos de matrizes utilizadas em compósitos são as poliméricas (termofixas e termoplásticas), metálicas, cerâmicas e carbono. Formam uma fase contínua e tem a função de manter os reforços unidos e transferir ou distribuir uma tensão aplicada externamente entre esses reforços (LEVY NETO & PARDINI, 2006; CALLISTER, 2006). A matriz suporta apenas uma pequena porção da carga aplicada ao compósito e seu material constituinte deve ser dúctil. A matriz também exerce a função de proteção dos reforços contra danos na superfície, decorrentes de processos de abrasão mecânica ou de reações químicas. Além disso, a matriz atua como uma barreira contra propagação de trincas, uma vez que separa as fibras, e

devido a sua relativa plasticidade, previne a propagação de trincas de uma fibra para a outra. As forças de atração adesivas são de extrema importância para que não ocorra a extração das fibras de dentro da matriz. A resistência do compósito depende em grande parte dessa ligação adequada para que a transmissão da tensão da matriz fraca para o reforço mais forte seja maximizada (CALLISTER, 2006).

TABELA 02 - Comparação entre tipos de fibras mais recorrentes. (Adaptado de MENDONÇA, 2005)

	Fibra		
	Vidro	Carbono	Kevlar®
Vantagens	Baixo custo em relação às demais fibras; alta relação resistência/densidade (resistência específica).	Maior rigidez quando comparada à fibra de vidro; maior resistência a altas temperaturas, quando o vidro tende a se fundir; densidade inferior, cerca de 68% da do vidro.	Excepcionais características de resistência e rigidez, sem ser frágil como as demais.
Desvantagens	Baixa relação módulo de elasticidade/densidade (rigidez específica); baixa resistência à abrasão, o que reduz a resistência à ruptura; adesão pobre às resinas, especialmente em presença de umidade.	Custo mais elevado do que a fibra de vidro; maior dificuldade de produção.	Baixa resistência à compressão; alto custo; sensível à umidade e à luz UV.

3.1.2.1 Matrizes poliméricas

Comparados aos metais e cerâmicos, os polímeros são mais fáceis de processar, são mais baratos e geralmente são mais resistentes a produtos químicos que os metais. Entretanto, são maus condutores de eletricidade e calor, apresentam menor resistência e módulo de elasticidade, além dos limites de temperatura de utilização mais baixos (CHAWLA, 2011). Os compósitos de matriz polimérica podem ser classificados em termofixos ou termoplásticos de acordo com o comportamento do polímero utilizado. Esses materiais apresentam uma grande diversidade de aplicação devido a suas propriedades à temperatura ambiente, sua facilidade de fabricação e ao seu custo (CALLISTER, 2006). A TAB 03 apresenta algumas vantagens e desvantagens desse tipo de matriz.

Os polímeros chamados de termofixos ou termorrígidos são aqueles que apresentam ligações cruzadas em forma de uma rede e que não amolecem quando aquecidos, sendo degradados em temperaturas mais elevadas. As ligações cruzadas prendem as cadeias umas às outras para

resistir aos movimentos de rotação e vibração em temperaturas elevadas, fazendo com que o polímero se torne rígido e resistente. As matrizes termofixas mais comuns são epóxi, fenólica, poliéster e vinil éster (CHAWLA, 2011; CALLISTER, 2006).

TABELA 03 - Vantagens e desvantagens dos polímeros em relação a outras matrizes. (PEREIRA, 2013)

Vantagens	Desvantagens
Facilidade de fabricação;	Baixa resistência;
Baixo peso;	Rigidez inferior a dos metais, cerâmicos e madeira;
Resistência a ataques químicos;	Dureza baixa;
Isolamento térmico e elétrico;	Temperatura máxima de serviço baixa;
Aparência decorativa;	Mais inflamáveis que os metais.
Amortecimento mecânico.	

As matrizes termofixas, especialmente a resina epóxi, são muito utilizadas em compósitos com fibra de carbono (CHUNG, 2009). As resinas epóxi são polímeros termofixos de alto desempenho, contendo pelo menos dois grupos epóxi (um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono) em sua molécula e as mais utilizadas têm como base o diglicidil éter do bisfenol-A, mostrado na FIG 03. Apesar do custo mais elevado que as resinas poliésteres, a resina epóxi apresenta melhor resistência à umidade, menor encolhimento durante a cura, temperatura de uso mais elevada e boa adesão com as fibras de vidro (CHAWLA, 2011).

Devido à grande aderência, a resina epóxi é a matriz polimérica mais utilizada. Apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, é dimensionalmente estável e apresenta baixo custo. A baixa massa molar da resina não curada confere alta mobilidade molecular durante o processo, fazendo com que a resina se espalhe facilmente sobre a superfície de algumas fibras utilizadas como reforço (CHUNG, 2009).

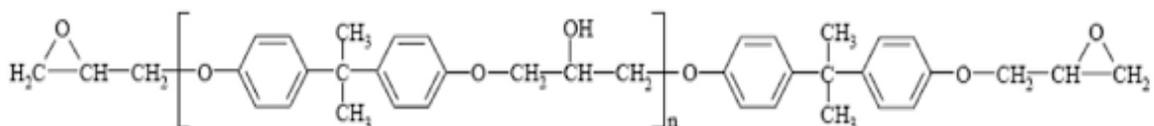


FIGURA 03 - Estrutura química de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA). (LEVY NETO & PARDINI, 2006, p.19)

As aplicações mais comuns incluem recobrimentos protetores, adesivos, equipamentos para indústria química, compósitos estruturais, laminados elétricos e encapsulados eletrônicos (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

Os termoplásticos são polímeros que amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados e esses processos são reversíveis e podem ser repetidos. À medida que a temperatura é elevada as ligações secundárias são enfraquecidas, facilitando o movimento relativo das cadeias adjacentes quando uma tensão é aplicada (CALLISTER, 2006).

As matrizes termofixas são tradicionalmente as mais comuns e mais utilizadas, no entanto as matrizes termoplásticas se mostram uma alternativa em algumas aplicações, devido à maior tenacidade à fratura, maior resistência ao impacto e maior tolerância a danos do que as termorrígidas (CHUNG, 2009; LEVY NETO & PARDINI, 2006). Outras vantagens das matrizes termoplásticas são os custos de manufatura mais baixos, possibilidade de reprocessamento e alta tolerância ambiental. Entretanto, esse tipo de matriz apresenta alta viscosidade e é processado a altas temperaturas, o que limita os métodos de processamento (CHUNG, 2009). Entre as matrizes termoplásticas estão o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o poliestireno (PS), o polimetilmetacrilato (PMMA) e o poliéter éter cetona (PEEK) (CHAWLA, 2011).

3.1.2.2 Matrizes metálicas

Os metais são materiais de engenharia muito versáteis e podem ser reforçados por uma grande variedade de métodos (CHAWLA, 2011). Os metais são atrativos como matrizes para compósitos devido à alta resistência mecânica e tenacidade à fratura, boa condutividade térmica, não inflamabilidade e maior resistência contra degradação por fluidos orgânicos que os polímeros (CALLISTER, 2006; LEVY NETO & PARDINI, 2006). Em relação ao metal-base, o compósito de matriz metálica apresenta maior resistência e rigidez específicas, maior resistência à fluência e à abrasão e melhor estabilidade dimensional. No entanto, os compósitos com matriz metálica são bem mais caros que aqueles com matriz polimérica, o que restringe seu uso. Ligas de alumínio, magnésio, titânio e cobre, além das superligas são utilizadas como matrizes metálicas. Os compósitos de matriz metálica são utilizados em alguns componentes de motores de automóveis e em compósitos estruturais avançados na indústria aeroespacial (CALLISTER, 2006).

3.1.2.3 Matrizes cerâmicas

Em geral, as matrizes cerâmicas são constituídas de um ou mais metais combinados com um ametal como oxigênio, carbono ou nitrogênio e são materiais duros e quebradiços. Esse tipo de matriz é geralmente utilizado para aumentar a tenacidade à fratura de compósitos reforçados por fibras (CHAWLA, 2011).

Entre as vantagens das matrizes cerâmicas podem-se citar: possibilidade de obtenção em uma larga faixa de composições; baixo coeficiente de expansão térmica, o que reduz as tensões térmicas entre matriz e reforço; baixo custo das matérias-primas; resistência à oxidação e à deterioração em temperaturas elevadas. Por outro lado, as matrizes cerâmicas são frágeis, suas propriedades não são uniformes, apresentam baixa resistência ao choque térmico e mecânico, além da reduzida resistência à tração (CHAWLA, 2011). Não fosse a tendência à fratura frágil apresentada pelos materiais cerâmicos, alguns deles seriam ideais para aplicações a temperaturas elevadas e sob condições de tensão severas (LEVY NETO & PARDINI, 2006; CALLISTER, 2006).

Os métodos de fabricação de compósitos com matriz cerâmica incluem técnicas de prensagem a quente, de prensagem isostática a quente e de sinterização na fase líquida (CALLISTER, 2006).

3.1.2.4 Matrizes de carbono

Os compósitos de matriz carbono são obtidos pela carbonização de materiais orgânicos (resinas termofixas e piche) ou pela decomposição de hidrocarbonetos gasosos. A pirólise envolve reações químicas que removem do precursor os átomos que não sejam carbono e o processo é tipicamente conduzido em atmosfera inerte e a temperaturas na faixa de 650-1200°C (LEVY NETO & PARDINI, 2006; CHUNG, 2009).

O piche, hidrocarboneto derivado do petróleo ou do carvão, juntamente com uma mistura de polímeros termoplásticos é um precursor comum de matrizes de carbono e dão origem a materiais carbonosos com melhores propriedades termomecânicas (LEVY NETO & PARDINI, 2006; CHUNG, 2009). Os compósitos carbono-carbono são formados por uma matriz de carbono e reforçados por fibras de carbono e são materiais avançados e promissores em engenharia. Esse tipo de compósito é relativamente novo e apresentam custo elevado devido às técnicas de processamento complexas (CALLISTER, 2006). Podem ser fabricados

pelos métodos de impregnação em fase líquida, impregnação a quente sob pressão isostática, prensagem a quente e infiltração de vapor químico (CHUNG, 2009).

A TAB 04 apresenta uma comparação das propriedades mecânicas de alguns tipos de resinas mais recorrentes. É possível observar nas TAB 01 e 04 que as resinas são menos resistentes que as fibras, sendo essencial uma boa ligação da matriz com a fibra, para que haja uma transmissão de tensão eficiente.

TABELA 04 - Propriedades mecânicas de alguns tipos de resina. (Adaptado de CHAWLA, 2011 e LEVY NETO & PARDINI, 2006)

Tipo de resina	Módulo de elasticidade E (GPa)	Resistência à tração σ_u (MPa)	Densidade ρ (g/cm ³)
Poliméricas			
Epóxi	2,5-4,0	35-85	1,38
Poliéster	2,0-4,0	40-70	1,10-1,40
Fenólica	5,3	50-55	1,30
PEEK	5,0	92	1,30
Metal			
Aço	210,0	340-2100	7,80
Ligas de alumínio	70,0	140-620	2,70
Cobre	115,0	340	8,90
Titânio (Ti-6Al-4V)	110,0	920	4,46
Cerâmicas			
Vidro borossilicato	60,0	100	2,30
MgO	210-300	97-130	3,60
Al ₂ O ₃	360-400	250-300	3,9-4,0
SiC	400-440	310	3,20
Carbono			
Carbono pirolítico (25°C)	28-31	110	2,1-2,2

3.1.3 Interface reforço/matriz

Segundo Chawla (2011) a interface pode ser definida como a superfície de ligação entre o reforço e a matriz, através da qual ocorre uma descontinuidade em algum parâmetro, por exemplo, concentração de um elemento, estrutura cristalina, módulo de elasticidade, densidade, coeficiente de dilatação térmica, entre outros.

De acordo com Levy Neto e Pardini (2006), os mecanismos de falha e o comportamento em compósitos reforçados por fibras são influenciados pelos seguintes fatores:

- Propriedades do reforço e da matriz;
- Fração volumétrica de reforço;
- Orientação do reforço e seu comprimento;
- Propriedades da interface reforço/matriz.

Uma das razões da importância da interface é que esta ocupa uma área extensa do compósito, possuindo essencialmente a mesma área ocupada pela fibra. Além disso, a compreensão da natureza da região interfacial é extremamente importante para que a carga aplicada seja eficazmente transferida da matriz para as fibras, por meio da interface. A molhabilidade da fibra pela matriz e o tipo de ligação entre os dois componentes são fatores importantes para garantir uma boa adesão reforço/matriz. As ligações interfaciais podem ser mecânicas, físicas ou químicas. Na ligação mecânica, as fibras ficam presas devido a uma contração da matriz sobre as mesmas, sem que haja nenhuma reação química. As interações intermoleculares, ou qualquer tipo de ligação secundária mais fraca podem ser consideradas ligações físicas. No caso das ligações químicas há formação de ligações primárias, podendo ser iônicas, covalentes ou metálicas (CHAWLA, 2011).

3.2 Nanocompósitos

Apesar das inúmeras vantagens dos materiais compósitos convencionais, ocorre uma melhoria relevante das propriedades físico-químicas e mecânicas quando são adicionadas nanopartículas à matriz. Os nanocompósitos poliméricos são materiais nos quais há incorporação de nanopartículas, com pelo menos uma dimensão menor que 100 nm, na matriz polimérica (AJAYAN et al., 2003; POTTS et al., 2011). A descoberta de nanocompósitos criou uma nova dimensão no campo da ciência de materiais e este tipo de compósito recebeu grande atenção nos meios acadêmicos e industriais, por volta de 1990, quando pesquisadores da Toyota Motor Corporation demonstraram melhora significativa das propriedades mecânicas da matriz de Nylon-6 com a adição de montmorilonita (KUILLA et al., 2010; POTTS et al., 2011). A adição de nanopartículas a compósitos poliméricos tem atraído grande interesse em áreas como automobilística, aeroespacial, de construção, eletrônica, engenharia mecânica, medicina, entre outras, devido às inúmeras propriedades e possíveis aplicações desses materiais. Os nanocompósitos podem ser utilizados em materiais de embalagem, cabos e condutores, sistemas de combustíveis de carros e em muitas outras aplicações (KUILLA et al., 2010; SUVOROVA et al., 2012).

Os processos de fabricação e processamento similares aos dos compósitos poliméricos convencionais fazem com que os nanocompósitos poliméricos sejam bastante atrativos (HUSSAIN et al., 2006). As propriedades físicas são substancialmente alteradas quando micropartículas são substituídas por nanopartículas, devido ao aumento da área superficial. Um material nanoestruturado pode apresentar propriedades bem diferentes de um material de grandes dimensões de mesma composição, uma vez que muitas interações químicas e físicas são governadas pela superfície ou por suas propriedades (HUSSAIN et al., 2006). Partículas com dimensões nanométricas apresentam as vantagens de não criar concentrações de tensão, o que não compromete a ductilidade da matriz, além de acarretar em um aumento na área interfacial do compósito (AJAYAN et al., 2003). Segundo Hussain et al. (2006), no caso de partículas e fibras, a área superficial por unidade de volume é inversamente proporcional ao diâmetro do material, assim quanto menor o diâmetro, maior a área superficial por unidade de volume. No geral, a eficiência desses materiais como reforço, deve-se à grande razão de aspecto apresentada pelas nanopartículas.

As características das nanopartículas, como tamanho, propriedades mecânicas e baixas concentrações necessárias para alterar eficientemente uma matriz polimérica, associadas a técnicas de simulação e caracterização, tem atraído a atenção para os nanocompósitos (HUSSAIN et al., 2006). Em geral os nanomateriais podem ser classificados quanto à geometria (FIG 04) em materiais fibrosos (nanofibras ou nanotubos), em camadas (nanopartículas lamelares) ou particulados (nanopartículas tridimensionais) (AJAYAN et al., 2003; HUSSAIN et al., 2006).

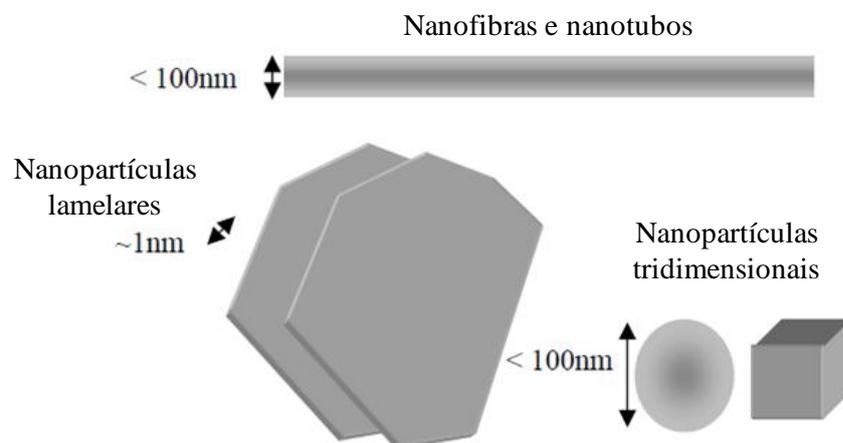


FIGURA 04 - Representação esquemática dos tipos de nanopartículas. (Adaptado de AJAYAN et al., 2003)

Os nanocompósitos poliméricos são formados por polímeros reforçados por uma pequena quantidade (menor que 5% m/m) de nanopartículas. No caso das nanopartículas lamelares e das nanofibras ou nanotubos, os nanocompósitos podem ser classificados em aglomerado, intercalado e esfoliado de acordo com a dispersão dessas nanopartículas na matriz polimérica (FIG 05). No primeiro caso, o polímero não é capaz de penetrar entre as camadas da nanopartícula e um compósito de fase separada é obtido, com propriedades semelhantes às dos microcompósitos tradicionais. Quando uma cadeia polimérica estendida penetra entre as camadas da nanopartícula, é obtida uma estrutura intercalada, apresentando morfologia bem ordenada com camadas de polímero e nanopartículas alternadas. A estrutura esfoliada é obtida quando a nanopartícula é dispersa de maneira completa e uniforme na matriz polimérica (HUSSAIN et al., 2006). Em geral, as estruturas esfoliadas apresentam melhores características mecânicas, especialmente o módulo de elasticidade (SUVOROVA et al., 2012).

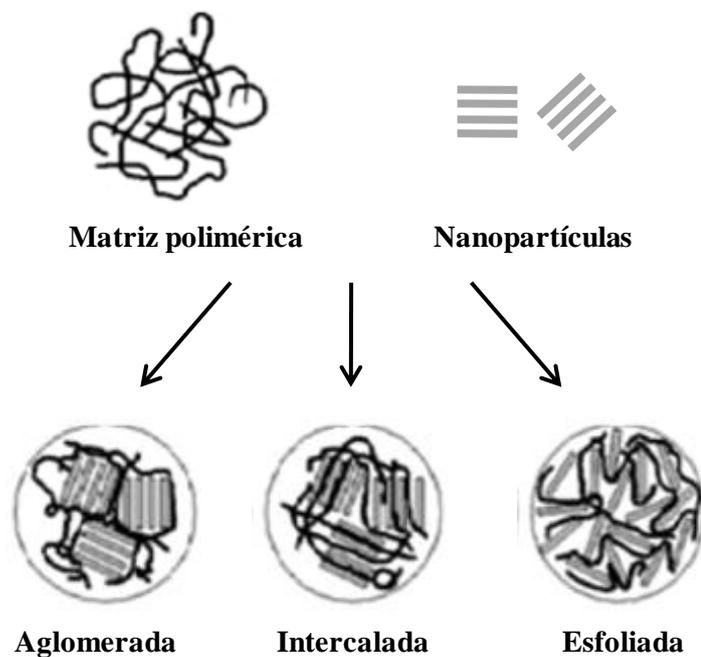


FIGURA 05 - Configurações de dispersão das nanopartículas. (Adaptado de SUVOROVA et al., 2012)

O aumento na área interfacial causado pela introdução de nanopartículas resulta em uma região interfacial em três dimensões dentro da matriz polimérica, podendo apresentar propriedades significativamente diferentes das do polímero base (AJAYAN et al., 2003). As propriedades do material final irão depender da natureza das interações das fases e da estrutura das áreas interfaciais, as quais apresentam uma fração em volume considerável (SUVOROVA et al., 2012). Devido à complexidade da região interfacial, o desenvolvimento

de tecnologias de controle da interface, a descrição matemática da interface e a previsão das propriedades da região interfacial são alguns dos desafios apresentados pelos nanocompósitos (AJAYAN et al., 2003).

De acordo com Hussain et al. (2006), entre os materiais inorgânicos utilizados para o preparo de nanocompositos poliméricos, podem-se citar os metais (Al, Fe, Au, Ag, etc.), óxidos metálicos (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, etc.), óxidos não metálicos (SiO₂) e outros (SiC). A seleção do tipo de nanopartícula a ser utilizada irá depender das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do nanocompósito.

A montmorilonita (FIG 06) é um dos argilominerais mais utilizados como nanopartícula para reforçar matrizes poliméricas. A montmorilonita organomodificada, apresenta grande compatibilidade com matrizes orgânicas, elevada área superficial, razão de aspecto e características de nanodispersão. As estruturas intercalada e esfoliada só são formadas quando este tipo de argila é organicamente tratado, caso contrário é formado um compósito convencional com fase separada (VELMURUGAN & MOHAN, 2009). Para estudar o efeito da adição de montmorilonita nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos, Velmurugan e Mohan (2009) dispersaram concentrações em peso entre 1% e 10% desse material em resina epóxi e constataram aumento do módulo de elasticidade e da rigidez do material nanomodificado.

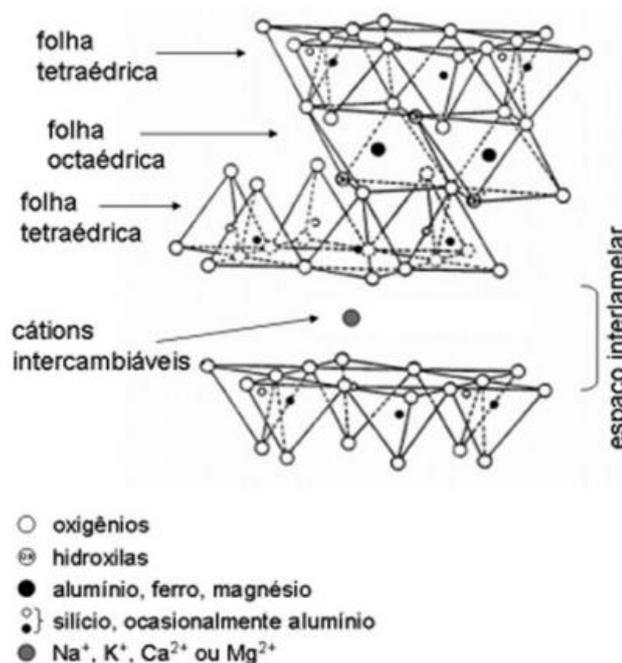


FIGURA 06 - Diagrama esquemático da estrutura da montmorilonita. (TEIXEIRA NETO & TEIXEIRA NETO, 2009)

Apesar dos materiais de origem natural, como as argilas, serem largamente utilizados em nanocompósitos poliméricos, não apresentam condutividade térmica e elétrica significativa. Com isso, as nanoestruturas de carbono têm sido introduzidas na preparação de nanocompósitos com o intuito de melhorar a condutividade destes materiais (KUILLA et al., 2010).

3.2.1 Nanoestruturas de carbono

Além de proporcionar a base da vida na Terra, devido à formação dos compostos orgânicos, o carbono é um elemento importante para inúmeras aplicações tecnológicas (HIRSCH, 2010). O carbono é um elemento que apresenta alta reatividade sendo capaz de formar vários compostos moleculares e sólidos cristalinos. Seus quatro elétrons de valência tendem a interagir entre si produzindo diferentes alótropos de carbono (FIG 07). Na forma elementar, os quatro elétrons de valência ocupam os orbitais 2s e 2p. Quando átomos de carbono interagem para formar um cristal, um dos elétrons 2s é excitado ao orbital 2p_z pela energia recebida do núcleo vizinho (WONG & AKINWANDE, 2011). Essa mistura de orbitais é chamada de hibridização e os átomos de carbono podem sofrer hibridizações dos tipos sp³, sp² e sp, dependendo do tipo de ligação entre os átomos.

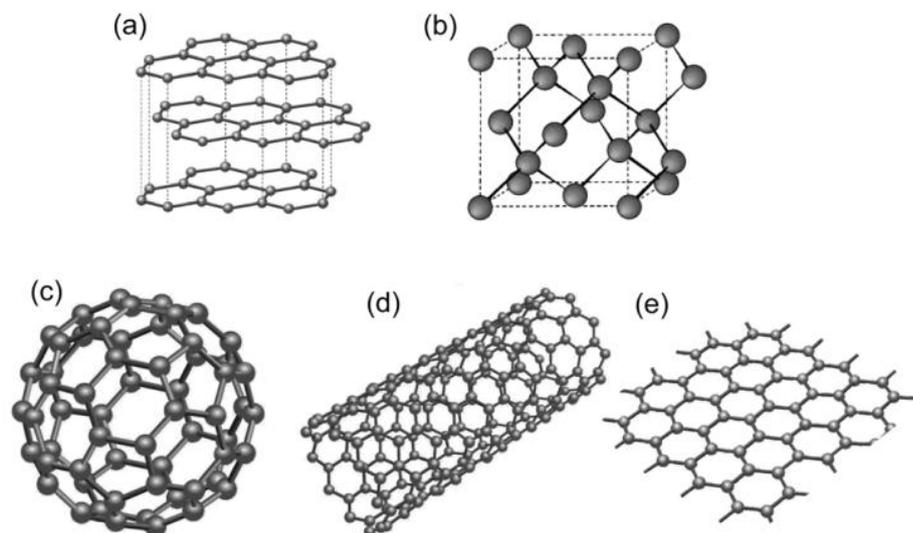


FIGURA 07 - Estruturas moleculares dos alótropos do carbono. (a) grafite, (b) diamante, (c) fulereno, (d) nanotubo de carbono, (e) grafeno. (SCARSELLI et al., 2012)

Apesar de ser conhecido e utilizado há muitos séculos, algumas formas cristalinas do carbono foram experimentalmente descobertas somente algumas décadas atrás. Nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* - CNT) e grafeno são duas dessas novas formas cristalinas, as quais

apresentam propriedades bastante distintas dos alótropos de carbono conhecidos há mais tempo, grafite e diamante (WONG & AKINWANDE, 2011).

Na estrutura do grafite, há uma diferença nas ligações químicas dentro das camadas e entre elas. Os átomos de C são ligados por ligações σ e os elétrons deslocalizados são responsáveis pelas interações entre as camadas do grafite, as quais são ligações bem mais fracas que a ligação σ . Devido a esta diferença nas forças das ligações, as camadas do grafite têm comportamento, de certa forma, “independente”, e são chamadas de camadas de grafeno (MARINKOVIĆ, 2008).

3.2.1.1 Grafeno

O grafeno é definido como uma camada única de átomos de carbono ligados por ligações covalentes do tipo sp^2 , formando uma estrutura hexagonal em duas dimensões (FIG 08). É considerado a estrutura básica para formação de fulerenos, nanotubos de carbono e grafite, outros três alótropos do carbono (POLSCHIKOV et al., 2013).

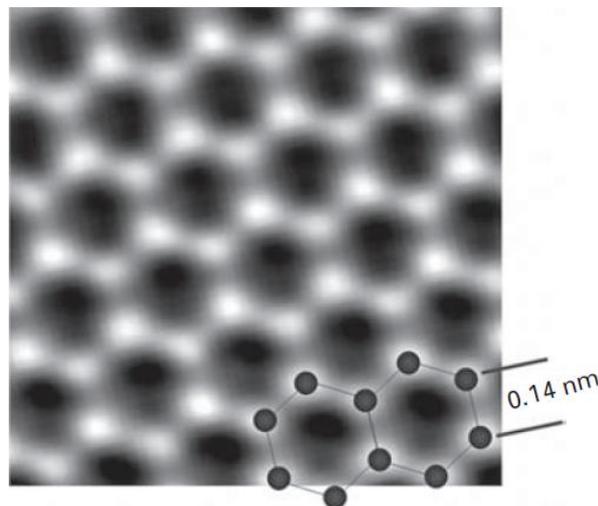


FIGURA 08 - Microscopia de transmissão do grafeno mostrando os átomos de carbono dispostos numa estrutura hexagonal. (WONG & AKINWANDE, 2011)

Muitos processos de produção de grafeno vêm sendo utilizados e desenvolvidos desde que este foi isolado em 2004. As principais preocupações na síntese do grafeno são produzir estruturas com baixa densidade de defeitos e com o menor número possível de camadas, para se aproximar ao máximo das propriedades previstas teoricamente. Dentre as rotas de produção de grafeno pode-se citar a microesfoliação mecânica, a decomposição térmica de carbetos, a deposição química em fase vapor e a rota química utilizando o óxido de grafeno (COOPER et

al., 2012; POTTS et al., 2011; SOLDANO et al., 2010; WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014). A maioria dos processos que utilizam o grafite para produção do grafeno parte do grafite pirolítico altamente orientado (HOPG – *highly oriented pyrolytic graphite*), que é obtido da decomposição térmica de hidrocarbonetos sob pressão. Esse processo gera cristais de grafite mais espessos que os de grafite natural e suas dimensões maiores facilitam o manuseio e esfoliação do material (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

No processo de microesfoliação mecânica, desenvolvido por Geim e Novoselov (2007), um grafite de alta pureza é separado em grafeno de poucas camadas e muito fino, utilizando-se uma fita adesiva. Após fragmentar um cristal de grafite, repetidas vezes com a fita adesiva, as finas camadas são transferidas para um substrato limpo, por meio de uma suave pressão na fita. O grafeno obtido por este método possui, tipicamente, dimensões laterais na ordem de dezenas a centenas de micrometros (ZHU et al., 2010). Apesar de o processo ser simples, não requerendo equipamentos de alto custo, e do grafeno obtido ser de alta qualidade, o procedimento é demorado e limitado a produção em pequena escala (MARTINEZ et al., 2011; WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014). Outra desvantagem é o fato de não ser possível sintetizar amostras de grafeno de grande área, devido ao fato da extensão da folha de grafeno se limitar às dimensões do cristal de grafite utilizado como material de partida (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

Na decomposição térmica do carbeto de silício (SiC), este é aquecido em ultra-alto vácuo a temperaturas entre 1000° C e 1500° C. Com isso o silício sublima restando uma superfície rica em carbono. Geralmente, o grafeno formado é de alta qualidade, apresentando entre 1 e 3 camadas, dependendo da temperatura de decomposição utilizada, sendo adequado para aplicações eletrônicas. A principal desvantagem desta técnica é o uso de equipamentos especializados e o alto custo do cristal de SiC (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

Na deposição química por vapor (CVD), utiliza-se um gás como fonte de carbono e um metal usado como catalisador e substrato para o crescimento da camada de grafeno (COOPER et al., 2012). O crescimento é feito, geralmente, em superfícies de níquel ou cobre. A produção de grafeno por CVD pode fornecer um material de alta pureza em grande escala (ZHU et al., 2010). O menor custo dos substratos e as temperaturas mais baixas utilizadas no processo por CVD são vantagens em relação à técnica de sublimação do SiC. O método de CVD é uma das melhores opções para aplicações eletrônicas e ópticas, mas não é uma boa opção para

aplicações que requerem uma quantidade significativa do material, como no caso de compósitos poliméricos (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

Também é possível sintetizar grafeno por esfoliação química, a partir da oxidação do grafite. Os métodos mais comumente utilizados são conhecidos como Brodie, Staudenmaier e Hummers. Nos três processos o grafite é tratado com uma mistura de ácidos minerais fortes e agentes oxidantes, sendo comumente usada nos dois primeiros uma mistura de clorato de potássio com ácido nítrico e, no último, permanganato de potássio e ácido sulfúrico (ZHU et al., 2010). O óxido de grafite obtido é submetido a ultrassom para obtenção das folhas de óxido de grafeno. De acordo com Soldano et al. (2010), o óxido de grafeno apresenta propriedades diferentes do grafeno obtido por esfoliação mecânica ou crescimento suportado. Assim, para remoção dos grupos oxigenados, é necessária uma etapa de redução química, usando agentes redutores como hidrazina ou borohidreto de sódio. Como a hidrazina é uma substância de alta toxicidade e seu uso gera preocupações ambientais, Soldano et al. (2010) sugerem uma rota verde que consiste na rápida desoxigenação do óxido de grafeno usando uma solução alcalina 0,1M de hidróxido de sódio à temperaturas moderadas (80°C). Outra possibilidade de substituição da hidrazina é o método proposto por Ávila et al. (2010), o qual consiste no uso de N,N Dimetilformamida como solvente. Para obtenção de grafeno multicamadas (2-50 camadas) é utilizado um banho de ultrassom (20 kHz por 2 horas) seguida de mistura por alto cisalhamento a 17400 rpm por 2 horas. Atualmente o método de esfoliação química do grafite é o mais economicamente viável, uma vez que o grafite e os reagentes utilizados são de baixo custo e disponíveis em escala comercial. Apesar das vantagens de sintetizar grafeno pelo método de esfoliação química, esse processo não é o mais adequado para aplicações eletrônicas. Durante a oxidação, podem ser introduzidos alguns defeitos, os quais não são totalmente removidos durante o processo de redução, o que altera a mobilidade eletrônica do grafeno. Entretanto, o óxido de grafeno reduzido ainda é promissor para aplicações em materiais compósitos, melhorando o desempenho mecânico destes materiais (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

O custo de produção do grafeno ainda não é economicamente viável para aplicações comerciais, no entanto, com as constantes pesquisas de métodos de síntese mais eficientes esta situação está melhorando rapidamente, alimentando uma futura possibilidade do uso do grafeno não apenas no campo da pesquisa, mas em materiais do dia a dia (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

As fortes ligações entre os átomos de carbono fazem com que suas nanoestruturas sejam estáveis e fortes o suficiente para serem submetidos a diversos tipos de caracterização e processamento. Devido às extensas nuvens de elétrons deslocalizados o grafeno apresenta propriedades de transporte (térmico e elétrico) únicas em valores suficientemente pequenos de momento e energia. Essa estrutura eletrônica também é responsável por propriedades ópticas únicas no grafeno. As nanoestruturas de carbono são sistemas constituídos por apenas um elemento em uma estrutura hexagonal, o que facilita o acesso a suas propriedades por meio de aproximações experimentais e teóricas (JORIO, 2012).

A resistência à tração do grafeno é parecida ou pouco superior a do CNT, mas muito maior que a do aço, Kevlar, PEAD e borracha natural. Dentre esses materiais, sua condutividade elétrica só é menor que a do aço e a condutividade térmica é maior que todos esses e também maior que a do diamante (KUILLA et al., 2010; WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014). De acordo com Lee et al. (2008) e Zhu et al. (2010) o módulo de elasticidade efetivo do grafeno segue uma distribuição normal com um pico próximo a 1,0 TPa e apresenta resistência à fratura de 130 GPa. Segundo Ávila et al. (2015) essa alta rigidez e elevada resistência pode ser atribuída a grande área superficial ($\approx 2600 \text{ m}^2/\text{g}$) e às fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono.

O grafeno vem sendo utilizado em diversas aplicações como, por exemplo, em compósitos poliméricos, inibidores de corrosão, em sensores químicos e biológicos e em células fotovoltaicas (WHITENER JR. & SHEEHAN, 2014).

3.2.1.2 Nanotubos de carbono (CNT)

Os nanotubos de carbono são estruturas tubulares únicas com diâmetro nanométrico e grande razão de aspecto (comprimento/diâmetro), sendo assim considerados estruturas unidimensionais (WONG & AKINWANDE, 2011). Essencialmente, são caracterizados pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma cilíndrica, sendo terminados por metade de uma molécula de fulereno em ambas as extremidades (BREUER & SUNDARARAJ, 2004). Podem ser classificados como nanotubos de carbono de parede única (*Single-wall carbon nanotubes* – SWNT) ou nanotubos de carbono de múltiplas paredes (*Multi-wall carbon nanotubes* - MWNT) como representado na FIG 09 (EATEMAD et al., 2014; POPOV, 2004). Os MWNTs foram descobertos em 1991 por Iijima, já os SWNTs foram reportados pela primeira vez em 1993, por Iijima & Ichihashi e Bethune et al.

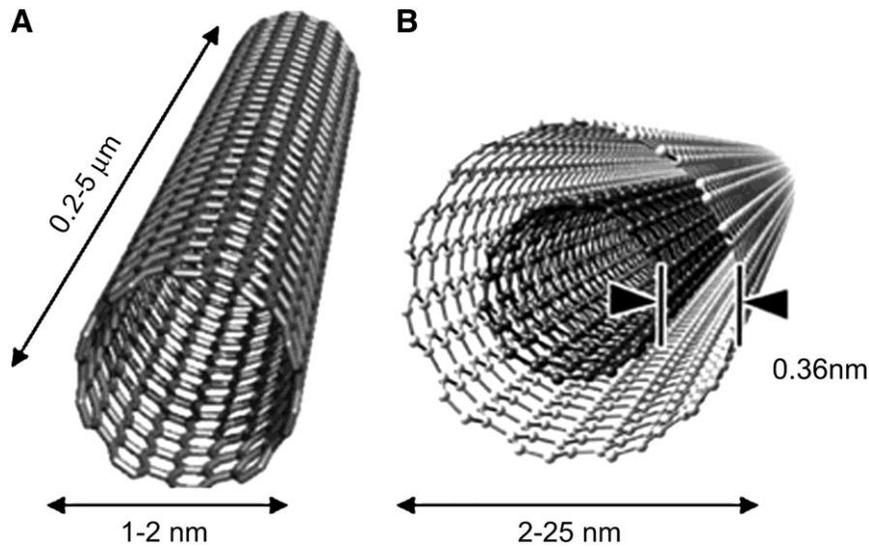


FIGURA 09 - Representação de nanotubo de carbono de parede única (A), nanotubo de carbono de parede múltipla (B) e as dimensões tipicamente encontradas nessas estruturas. (REILLY, 2007)

Os MWNTs são constituídos de duas a várias dezenas de camadas concêntricas de grafeno, as quais se distanciam entre si de forma semelhante ao grafite (ZARBIN, 2007). Os SWNTs são formados por uma única folha de grafeno enrolada e possuem três formas distintas, como mostra a FIG 10. De acordo com o sentido no qual o cilindro foi formado, obtêm-se as estruturas denominadas *armchair*, *zigzag* e *chiral*. Dependendo da estrutura quiral formada, os CNTs podem apresentar comportamento semicondutor (*zigzag* e *chiral*) ou metálico (*armchair*), neste caso, com condutividade bem maior que a do cobre (EATEMAD et al., 2014; BREUER & SUNDARARAJ, 2004). Com resistência a tração teórica de cerca de 100 GPa, os SWNTs parecem ideais, no entanto, podem conter defeitos que pioram suas propriedades. Apesar de o MWNT ser considerado defeituoso e desordenado em comparação ao SWNT, é o mais utilizado em muitas aplicações devido ao menor custo, disponibilidade e facilidade de produção (McCARTHY et al., 2014).

Devido às ligações sp^2 entre os átomos de carbono, os CNTs apresentam maior resistência à tração que o aço e o Kevlar e ligações mais fortes que as do tipo sp^3 encontradas no diamante. Também estão associadas às fortes ligações interatômicas a capacidade de resistir a altas temperaturas e a boa condutividade térmica (EATEMAD et al., 2014).

Os métodos de síntese de CNT requerem, essencialmente, a pirólise ou a decomposição térmica de uma fonte de carbono apropriada, como por exemplo, hidrocarbonetos ou monóxido de carbono. Os processos ocorrem a temperaturas elevadas, em uma câmara fechada com temperatura e pressão controladas e na presença de um catalisador metálico (WONG & AKINWANDE, 2011).

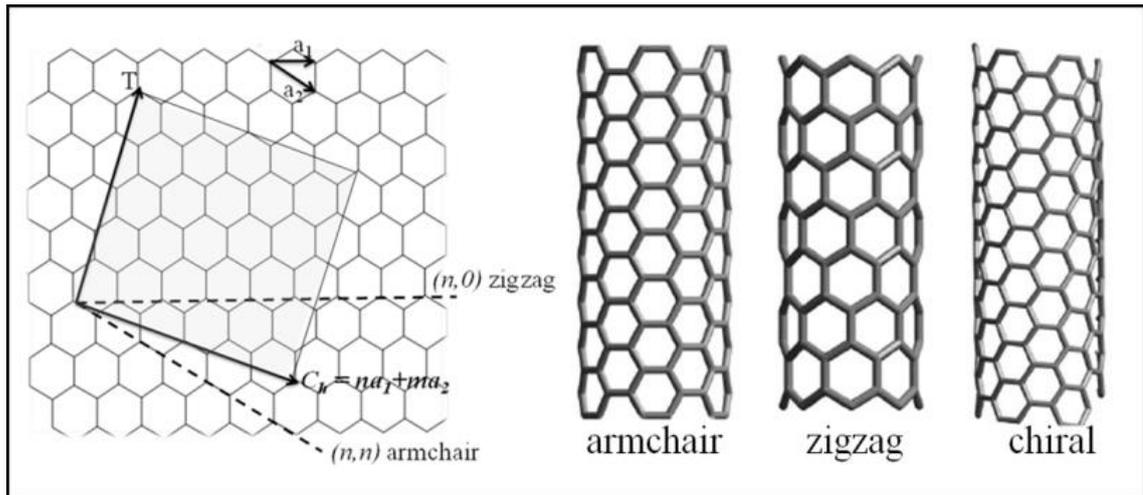


FIGURA 10 - Enrolamento de uma folha de grafeno para formação das estruturas de SWCNTs.

(CHOUDHARY & GUPTA, 2011)

Os métodos mais utilizados para síntese de CNTs são brevemente descritos a seguir.

- Deposição química em fase vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*)

A síntese por CVD ocorre basicamente pela decomposição de uma fonte de hidrocarboneto ou monóxido de carbono, na presença de catalisador metálico. Geralmente, o processo ocorre em um forno a altas temperaturas ($\sim 500^\circ\text{C}$ a 1000°C) a pressão atmosférica. Após o crescimento, o forno é resfriado a temperatura ambiente antes de expor os CNTs ao ar, a fim de prevenir qualquer dano por oxidação dos nanotubos. Uma vantagem desta técnica é que o crescimento dos CNTs pode ser realizado em diferentes tipos de materiais utilizados como substrato. É considerado o melhor método para obtenção de MWCNT em larga escala, uma vez que é o que apresenta maiores rendimentos (SZABÓ et al., 2010; WONG & AKINWANDE, 2011).

- Descarga por arco elétrico (*Arc discharge*)

Essa técnica baseia-se na geração de um arco elétrico (uma corrente de gás ionizado) de átomos de carbono, pela aplicação de um campo elétrico muito elevado entre dois eletrodos de grafite de alta pureza. A síntese ocorre à baixa pressão (atmosférica/sub-atmosférica) e altas temperaturas. O carbono sublima no eletrodo positivo (anodo) e o plasma formado é atraído para o eletrodo negativo (catodo) e geralmente na presença de catalisador, o vapor condensa formando os CNTs. Os eletrodos são separados por uma distância de milímetros sob baixa tensão (25 - 40V). Outras estruturas de carbono também são formadas durante o

processo, sendo necessária uma etapa de purificação dos CNTs (SZABÓ et al., 2010; WONG & AKINWANDE, 2011).

- Ablação por laser (*Laser Ablation*)

Este método utiliza um laser para vaporizar a superfície de um alvo de grafite em um reator a altas temperaturas (~1200°C). O laser aumenta a temperatura do alvo e vaporiza o grafite. Em seguida, o vapor de carbono se condensa em uma superfície resfriada para produzir os nanotubos. Essa técnica favorece o crescimento de SWCNTs, com um diâmetro relativamente menor. Apesar do custo elevado e do baixo rendimento, os CNTs obtidos por ablação por laser apresentam alta pureza (cerca de 90%) e alta qualidade (SZABÓ et al., 2010; WONG & AKINWANDE, 2011).

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades excelentes e únicas, dentre as quais se podem citar, alta resistência química e térmica, condutividade elétrica, propriedades ópticas e elevada resistência mecânica (POPOV, 2004; ZARBIN, 2007; WONG & AKINWANDE, 2011). Nas últimas décadas, inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas, reais ou potenciais, vêm sendo relatadas, com os CNTs sendo utilizados, por exemplo, em: sensores químicos e biossensores (LI et al., 2003; WANG, 2005); pontas de prova para microscopia de varredura por sonda (DAI et al., 1996; NGUYEN et al., 2001); sistemas nano-eletromecânicos (KAUL et al., 2006; SAZONOVA et al., 2004); emissão de campo de elétrons (CAO et al., 2009; YUE et al., 2002); armazenamento de hidrogênio (DILLON et al., 1997; NIKITIN et al., 2007); materiais compósitos (REBECCA et al., 2005; YANG & CHAN, 2008); dentre outras aplicações. Vale ressaltar que produtos reforçados com CNTs, como raquetes de tênis de alta qualidade e bicicletas, já podem ser encontrados no mercado (WONG & AKINWANDE, 2011).

Apresentando propriedades como módulo de Young e resistência à tração excelentes, dimensões muito pequenas e baixa densidade, os nanotubos de carbono são uma ótima opção para utilização como reforço estrutural em diferentes tipos de materiais, os quais têm suas propriedades mecânicas substancialmente melhoradas após adição dessa nanoestrutura (GEORGANTZINOS et al., 2014).

Para uma utilização efetiva dos CNTs como reforço em compósitos, é necessária uma dispersão uniforme, além de uma boa ligação interfacial com a matriz. Para melhorar essa ligação, a funcionalização dos CNTs é um método eficiente, no entanto a adição de grupos

funcionais pode alterar a estrutura dos nanotubos e diminuir suas propriedades mecânicas. O processo de funcionalização pode ocorrer de forma física, pela incorporação de grupos não covalentes (polímeros, peptídeos ou surfactantes) à superfície dos CNTs, ou de forma química, pela formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais e os átomos de carbono do CNT. O método físico apresenta a vantagem de não afetar a estrutura dos CNTs, no entanto, as fracas interações de van der Waals formadas, resultam em uma baixa eficiência de transferência de carga entre os nanotubos e a matriz. A vantagem do método químico está na maior força das ligações, o que leva a um aumento na eficiência de transferência de carga, porém podem ocorrer danos na estrutura do CNT, devido à formação das ligações covalentes (SHAH & BATRA, 2014).

3.2.2 Dispersão de nanopartículas e o uso de surfactantes

A dispersão das nanopartículas e sua adesão à interface da matriz desempenham um papel importante na determinação das propriedades mecânicas do material obtido. Um dos problemas gerais na produção de nanocompósitos é a instabilidade termodinâmica aliada ao excesso de energia livre superficial, que em determinadas condições podem levar à formação de aglomerados e à perda das propriedades únicas destes materiais (HUSSAIN et al., 2006; SUVOROVA et al., 2012). Uma dificuldade no processamento dos nanocompósitos é obter uma dispersão adequada das nanopartículas na matriz polimérica. Quando a dispersão e a distribuição não são adequadas, a presença de aglomerados pode agir como defeitos, limitando, ou até mesmo piorando as propriedades mecânicas. A distribuição está relacionada com a homogeneidade ao longo da amostra e a dispersão descreve o nível de aglomeração. Na FIG 11 estão representados exemplos de uma boa distribuição e uma dispersão ruim (a), distribuição e dispersão ruins (b), distribuição ruim e boa dispersão (c) e boas distribuição e dispersão (d) (AJAYAN et al., 2003).

Para aplicação de compósitos baseados em CNT e grafeno é necessário que estes estejam esfoliados e dispersos na matriz polimérica e que a interface nanopartícula-matriz seja de boa qualidade. Com isso, preparar suspensões estáveis de grafeno e nanotubos de carbono em água e solventes orgânicos é uma questão importante na fabricação desses nanocompósitos. Prevenir a agregação das camadas de grafeno e de CNT é outro fator relevante, uma vez que algumas propriedades dessas estruturas são associadas às camadas individuais e mantê-las separadas se faz necessário (PU et al., 2012; TKALYA et al., 2012).

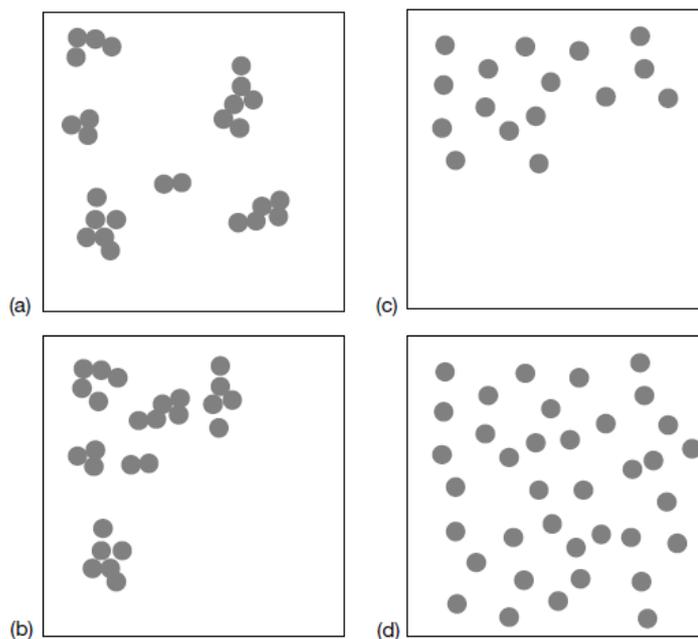


FIGURA 11 - Representação esquemática dos tipos de dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. (AJAYAN et al., 2003)

Entre os métodos utilizados para melhorar a dispersão de materiais gráfiticos podem-se citar a funcionalização covalente e a funcionalização não covalente. A funcionalização covalente é um método direto de dispersão de estruturas de carbono em solventes polares e apolares. Como CNT e grafeno são estruturas quimicamente estáveis e a interação direta com outras moléculas é dificultada, é necessário o uso de sistemas muito reativos, como por exemplo, a oxidação ácida. No entanto, esse processo pode introduzir um número significativo de defeitos indesejáveis na estrutura dos CNTs e do grafeno, alterando algumas de suas propriedades. A funcionalização não covalente é baseada em interações secundárias do tipo π - π , ligações de hidrogênio ou interações carga-carga, minimizando assim, possíveis defeitos nos materiais de base carbono e preservando suas propriedades físicas e químicas.

Ji et al. (2015) reportam o uso da funcionalização não covalente de grafeno em materiais compósitos para aplicações em biosensores, sensores químicos, adsorção, distribuição de medicamentos entre outros. São apresentadas melhoras nas propriedades mecânicas, na condutividade elétrica e na capacidade de adsorção, quando este tipo de funcionalização é empregada.

Song et al. (2013) desenvolveram nanocompósitos utilizando epóxi nanomodificado por flocos de grafeno funcionalizados de modo não covalente. Os resultados mostraram que a dispersão na matriz polimérica foi facilitada com o emprego do grafeno funcionalizado e que

as propriedades mecânicas e a condutividade térmica foram melhoradas em comparação a compósitos nanomodificados por óxido de grafeno e MWNT.

As substâncias comumente utilizadas neste tipo de funcionalização são polímeros aromáticos e surfactantes. Os surfactantes são particularmente indicados para meios aquosos, sendo capazes de quebrar os aglomerados formados durante o processo de dispersão, além de desagregar e ajudar a estabilizar as camadas de CNT e de grafeno (LEE et al., 2011; JU et al., 2012; WANG, 2009). O emprego desta técnica apresenta as vantagens de ser fácil, versátil, reprodutível, confiável, não utilizar solventes tóxicos ou inflamáveis e não agredir o meio ambiente. Além disso, a produção em larga escala pode ser relativamente fácil de ser implantada. Uma desvantagem é a possível deterioração das propriedades mecânicas do nanocompósito, dependendo da quantidade de surfactante necessária para estabilizar a solução. Uma grande quantidade de surfactante pode fazer com que o nanocompósito apresente resistência à tração e módulo de elasticidade menores que o nanocompósito não modificado (TKALYA et al., 2012).

Os surfactantes apresentam, basicamente, uma cauda hidrofóbica e uma grande parte hidrofílica e podem ser classificados como aniônicos, catiônicos e não iônicos. De acordo com Tkalya et al. (2012) os surfactantes de baixa massa molar parecem ser ideais, uma vez que se ligam fortemente à superfície do grafeno e do CNT, assim como os surfactantes com grupos hidrofóbicos muito volumosos têm dificuldade de penetrar entre as camadas de CNT apresentando pouca eficiência para prevenir sua aglomeração. Segundo Lee et al. (2011), aqueles que apresentam um grupo iônico, são capazes de dispersar grandes concentrações de CNT, devido a forte repulsão eletrostática.

As estruturas químicas dos surfactantes utilizados neste trabalho estão representadas nas FIG 12 e 13. Observa-se na FIG 12 que o SDBS é um surfactante iônico, enquanto o CO-890 (FIG 13) é um surfactante não iônico.

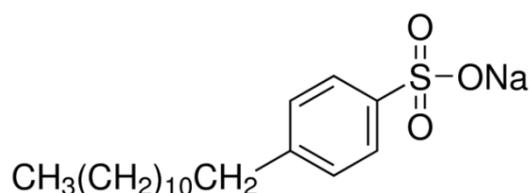


FIGURA 12 - Estrutura química do dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) (SIGMA ALDRICH, 2016).

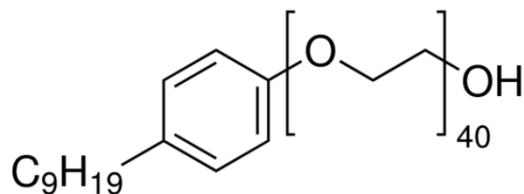


FIGURA 13 - Estrutura química do polioxietilenononifenil éter (IGEPAL® CO-890) (SIGMA ALDRICH, 2016).

Durante o processo de ultrassom as nanoestruturas de base carbono são esfoliadas em nanoestruturas individuais, devido a energia mecânica fornecida no processo, o que faz com que as interações de van der Waals sejam rompidas. O uso de surfactantes durante esse processo promove a adsorção dessas moléculas nas nanoestruturas esfoliadas, evitando a formação de aglomerados quando a energia do ultrassom é removida. O modo de dispersão de CNT e grafeno em água se baseia principalmente em interações hidrofóbicas e hidrofílicas, nas quais a “cabeça” hidrofílica se associa com a água e a “cauda” hidrofóbica adsorve na superfície das nanoestruturas de carbono (TKALYA et al., 2012; WANG, 2009).

De acordo com Wang (2009) existem três configurações prováveis de adsorção das moléculas do surfactante na superfície dos CNTs (FIG 14). O CNT pode ser envolvido por uma micela cilíndrica, coberto por micelas semi-esféricas ou ainda apresentar as moléculas de surfactante distribuídas de forma aleatória. Segundo Tkalya et al. (2012) os surfactantes iônicos podem ser adsorvidos de forma perpendicular à superfície do CNT, ou ainda se organizar em semi-cilindros orientados de forma paralela ou perpendicular ao eixo dos nanotubos, enquanto no caso de alguns surfactantes não iônicos, ocorre adsorção física por meio de interações π , havendo um revestimento completo sem orientação específica (FIG 15).

Nos últimos anos, o uso de surfactantes no processo de dispersão de CNT e grafeno vêm sendo estudado por diferentes autores. Pu et al. (2012) avaliaram o desempenho de diferentes tipos de surfactantes, em diferentes concentrações, na dispersão de grafeno em soluções aquosas. Os resultados dos testes de sedimentação e de absorção no ultravioleta indicaram que o surfactante não iônico polioxietilenononifenil éter (IGEPAL® CO-890), na concentração de ≈ 200 -300 ppm, foi o que melhor dispersou o grafeno.

Wusiman et al. (2013) avaliaram a condutividade térmica de suspensões aquosas de MWNT dispersos com dois tipos de surfactantes: dodecilsulfato de sódio (SDS) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS). Os nanofluidos de MWNT apresentaram boa dispersão e estabilidade de longa duração, para ambos os surfactantes em uma proporção de

mistura de CNT/surfactante de 3:1. O nanofluido contendo SDBS exibiu melhor condutividade térmica do que o que continha o surfactante SDS. O aumento na condutividade térmica do nanofluido contendo MWNT e SDBS em relação ao fluido base (água destilada) foi de 2,8%.

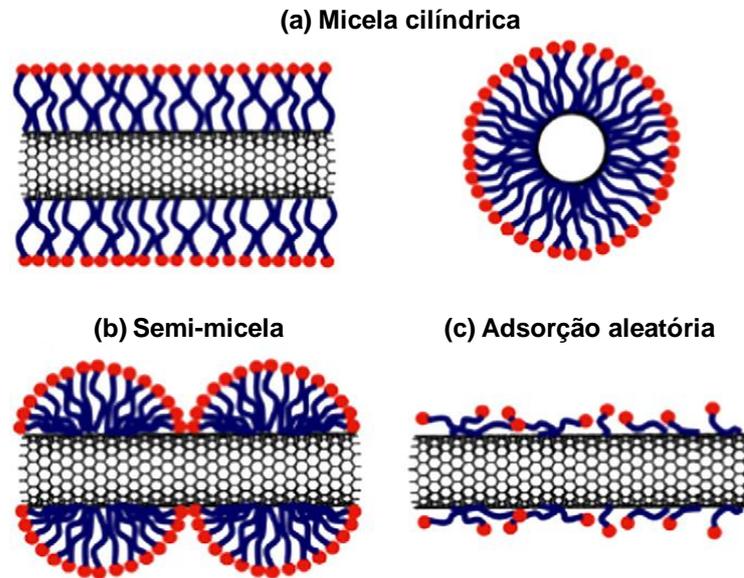


FIGURA 14 - Ilustração esquemática das diferentes possibilidades de organização das moléculas de surfactante na superfície do CNT. (a) micelas cilíndricas, vista lateral e da seção transversal; (b) semi-micela; (c) distribuição aleatória. (Adaptado de WANG, 2009)

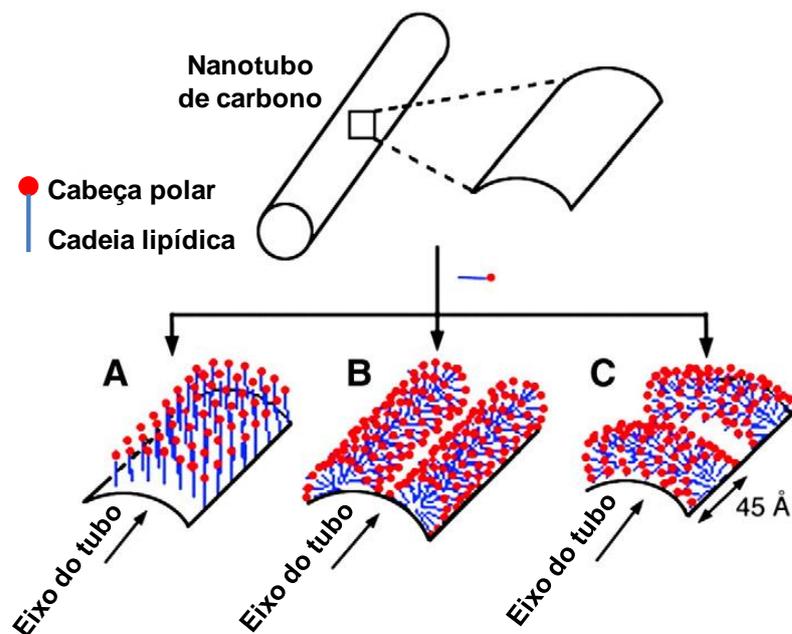


FIGURA 15 - Possibilidades de distribuição das moléculas de surfactantes iônicos na superfície do CNT. (A) perpendicularmente à superfície do nanotubo, formando uma monocamada. (B) em semi-cilindros orientados paralelamente ao eixo do nanotubo. (C) em semi-cilindros orientados perpendicularmente ao eixo do nanotubo. (Adaptado de TKALYA et al., 2012)

Ju et al. (2012) observaram um significativo desagrupamento de MWNT após dispersão com SDBS em ultrassom, o que sugere um bom grau de dispersão. Além disso, os nanotubos isolados apresentaram dimensões próximas às do MWNT comercial empregado, indicando que a funcionalização não alterou as características físicas dos nanotubos.

Como não foram encontrados relatos na literatura de aplicação da funcionalização não covalente de CNT e MLG em compósitos carbono/epóxi, o presente trabalho visou a avaliação da influência deste tipo de funcionalização nas propriedades mecânicas de nanocompósitos carbono/epóxi.

4. METODOLOGIA

A fim de avaliar o efeito do uso de surfactantes no processo de dispersão de nanoestruturas de carbono em sistemas epóxi, preparou-se uma série de amostras de material compósito de carbono/epóxi, as quais foram analisadas em escala micro e macroscópica. Os procedimentos utilizados no preparo e na caracterização dos compósitos são descritos a seguir.

4.1 Materiais e equipamentos

Foram utilizados nanotubos de carbono multicamadas, crescidos por CVD, obtidos do Departamento de Física da UFMG e grafeno multicamadas, produzido a partir de grafite expandido, fornecido pela Nacional Grafite Ltda. Os CNTs foram produzidos de acordo com o método descrito por Geraldo & Oliveira (2012).

Baseado nos resultados de Tkalya et al. (2012) e Pu et al. (2012), os surfactantes utilizados foram o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS – Sigma Aldrich) e o polioxietilenononilfenil éter (IGEPAL CO890 – Sigma Aldrich).

Para o preparo dos compósitos utilizou-se fibra de carbono entrelaçada com densidade de 200g/m^2 fornecida por Texglass Inc. (FIG 16). As fibras possuem tecidura tipo tela, apresentando a mesma quantidade de filamentos nas duas direções. Foi utilizado como matriz o sistema epóxi AR-300 (resina) – AH130/150 (endurecedor), fornecido por Barracuda Inc. O endurecedor é formado por 10% de AH-150 e 90% de AH-30, o qual proporciona um tempo de gel à temperatura ambiente (25°C) de aproximadamente 30 minutos. A resina fornece uma excelente molhabilidade nos mais variados tipos de reforços e apresenta baixa viscosidade, favorecendo o processo de impregnação. A TAB 05 fornece algumas características do sistema epóxi utilizado.



FIGURA 16 - Fibra de carbono entrelaçada utilizada na produção dos compósitos.

TABELA 05 - Características do sistema epóxi utilizado. (Adaptado de BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2015)

SISTEMA DE RESINA EPÓXI		
Resina Epóxi AR – 300 com endurecedor AH – 30 e AH – 150		
Endurecedores	AH – 30	AH – 150
Viscosidade em Pa.s	0,90	0,35
Tempo de gel (min)	30	300
Propriedades Físicas após a cura total		
Elongação em %	3,2	3,2
Contração	< 0,002	< 0,002
Resistência à flexão (MPa)	101,35	108,25
Resistência à compressão (MPa)	151,00	172,37

Para funcionalização das nanoestruturas de carbono com o surfactante e para dispersão das estruturas funcionalizadas no sistema epóxi utilizou-se uma lavadora ultrassônica digital da marca Kondortech, modelo CD-4820 (KONDORTECH, 2016). A estufa utilizada na realização dos experimentos possui 1100 kW de potência, com temperatura máxima de 250°C e foi fornecida pela empresa Fornos Magnu's (FORNOS MAGNU'S, 2016). A pós-cura dos laminados foi realizada em uma prensa manual da marca PHI, modelo QR-240C (PHI, 2016). O corte dos corpos de prova para os ensaios de tração e flexão foi realizado com o auxílio da micro retífica Dremel 4000 com 175 W de potência (DREMEL, 2016). Para medir as massas de resina e das fibras foi utilizada a balança eletrônica da marca Ohaus, linha Adventurer, modelo ARA520 (OHAUS, 2015), com capacidade de 1500g e resolução de 0,01g. Para medida das massas das nanopartículas e surfactantes, utilizou-se a balança da marca Ohaus, linha Adventurer, modelo AR3130 (OHAUS, 2015), com capacidade máxima de 310g e resolução de 0,001g.

4.2 Funcionalização das nanoestruturas

A incorporação dos surfactantes às nanoestruturas de carbono foi realizada preparando-se uma solução aquosa de 0,01% das nanoestruturas com 200 ppm de SDBS e 300 ppm de CO890. De acordo com Pu et al. (2012) estas são as melhores razões entre as concentrações de nanoestruturas de carbono e de surfactantes. As soluções foram submetidas a um banho de ultrassom por 30 minutos a uma potência de 42 kHz. Após a completa dispersão, a solução foi levada à estufa por 48 horas para secagem.

4.3 Preparo dos laminados

Foram preparadas placas de compósitos laminados simétricos, formados pelo empilhamento de quatro camadas de fibra de carbono como reforço principal e matriz epoxídica. A resina epóxi foi reforçada com nanoestruturas de base carbono puras (MLG e MWNT) e funcionalizadas com surfactantes (SDBS e CO890). Para as amostras contendo as nanoestruturas funcionalizadas, o pó obtido após a funcionalização foi misturado no endurecedor e disperso por 15 minutos em banho de ultrassom. Em seguida o endurecedor com as nanoestruturas foi misturado à resina epóxi. A proporção de resina/endurecedor foi de 3:1. Foi utilizada neste estudo, a relação de 50% de fibra e 50% de resina e as placas possuíam dimensões de 25 cm x 30 cm e espessura final de $\approx 1,1$ mm.

O processo de laminação foi o manual, ou *hand lay-up* (FIG17), e foi realizado nas seguintes etapas:

1. Sobre uma superfície lisa (vidro temperado) e limpa aplicou-se 3 camadas de cera para servir como desmoldante;
2. Colocou-se um tecido 100% poliéster sobre o vidro encerado, para facilitar o processo de desmoldagem, e em seguida aplicou-se uma camada de resina sobre o tecido;
3. Uma camada da fibra de carbono entrelaçada foi colocada sobre o tecido com resina seguido de outra camada de resina;
4. As outras camadas de fibra foram colocadas, uma a uma, intercaladas com camadas de resina;
5. Ao final do processo, outra camada de tecido foi colocada sobre o laminado.

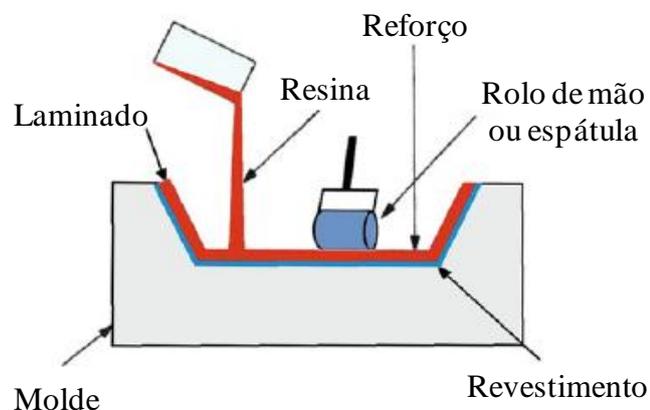


FIGURA 17 - Representação esquemática da laminação manual ou *hand lay-up*. (Adaptado de CHAWLA, 2011)

Durante o processo utilizou-se uma espátula de plástico para espalhar a resina e um rolo de metal para remover as bolhas entre as camadas de fibra e resina.

Após laminação os compósitos foram curados a temperatura ambiente por 24 horas, seguida de uma pós-cura em prensa manual, a 80°C e pressão de 1 tonelada, durante 6 horas. Foram preparadas 37 placas com as concentrações das nanoestruturas descritas na TAB 06. A amostra 01 é composta apenas pela fibra de carbono e pelo sistema epóxi e foi utilizado como branco.

TABELA 06 - Características dos grupos de teste.

Amostra	Grafeno + SDBS (%)	Grafeno + CO890 (%)	CNT + SDBS (%)	CNT + CO890 (%)	Grafeno (%)	CNT (%)
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	0,15
3	-	-	-	-	-	0,30
4	-	-	-	-	0,15	-
5	-	-	-	-	0,30	-
6	-	-	-	-	0,15	0,15
7	-	-	-	-	0,15	0,30
8	-	-	-	-	0,30	0,15
9	-	-	-	-	0,30	0,30
10	-	-	0,15	-	-	-
11	-	-	0,30	-	-	-
12	0,15	-	-	-	-	-
13	0,30	-	-	-	-	-
14	0,15	-	-	-	-	0,15
15	0,30	-	-	-	-	0,15
16	0,15	-	-	-	-	0,30
17	0,30	-	-	-	-	0,30
18	-	0,15	-	-	-	-
19	-	0,30	-	-	-	-
20	-	-	-	0,15	-	-
21	-	-	-	0,30	-	-
22	-	0,15	-	-	-	0,15
23	-	0,30	-	-	-	0,15
24	-	0,15	-	-	-	0,30
25	-	0,30	-	-	-	0,30
26	-	0,15	0,15	-	-	-
27	-	0,15	0,30	-	-	-
28	-	0,30	0,15	-	-	-
29	-	0,30	0,30	-	-	-
30	0,15	-	-	0,15	-	-
31	0,15	-	-	0,30	-	-
32	0,30	-	-	0,15	-	-
33	0,30	-	-	0,30	-	-
34	-	-	0,15	-	0,15	-
35	-	-	0,30	-	0,15	-
36	-	-	0,15	-	0,30	-
37	-	-	0,30	-	0,30	-

Após a retirada dos laminados da prensa, cortou-se 6 corpos de prova (CPs) de 13 mm x 50 mm para os ensaios de flexão e 6 CPs de 25 mm x 250 mm para os ensaios de tração. Para os ensaios de tração foram confeccionados tabs de fibra de vidro/epóxi seguindo o mesmo procedimento de laminação manual utilizado na preparação dos laminados. Após o processo de cura à temperatura ambiente e pós-cura em estufa a 80° por 6 horas, os tabs foram cortados e lixados de acordo com as dimensões representadas na FIG 18 e colados com resina epóxi nas extremidades dos corpos de prova (FIG 19).

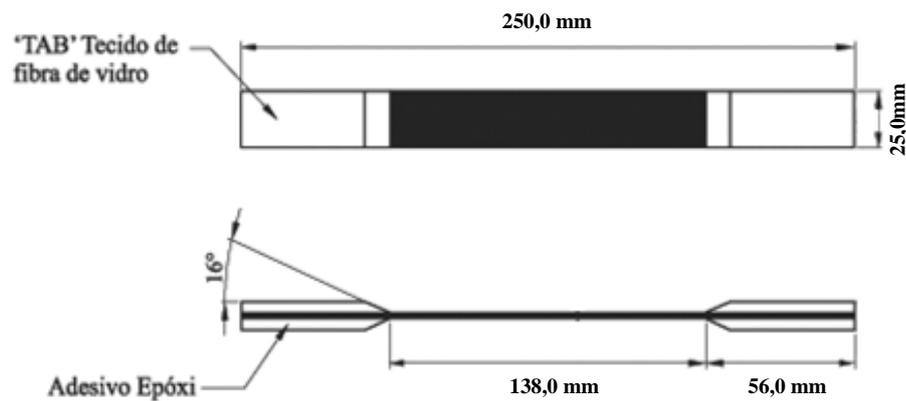


FIGURA 18 - Representação esquemática dos corpos de prova para ensaio de tração. (Adaptado da norma ASTM 3039)

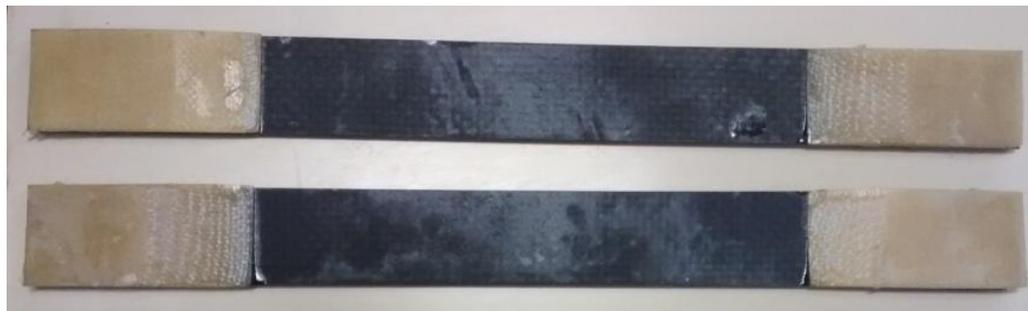


FIGURA 19 - Corpos de prova para ensaio de tração.

4.4 Ensaios mecânicos

Para os ensaios de tração e flexão utilizou-se a máquina universal de ensaios Emic, linha DL e modelo 10000, localizada no Laboratório de mecânica dos compósitos da UFMG (FIG 20). A máquina possui uma carga máxima de até 100 kN e célula de carga de mesma capacidade. O software do fabricante faz o controle do equipamento, além da aquisição de dados da célula de carga e deslocamento do cabeçote. O ensaio de tração foi realizado seguindo a norma ASTM D3039, com velocidade constante de 2,0 mm/min. O ensaio de flexão em três pontos

seguiu a norma ASTM D790, utilizando uma distância entre apoios de 25 mm e velocidade de 0,99 mm/min.

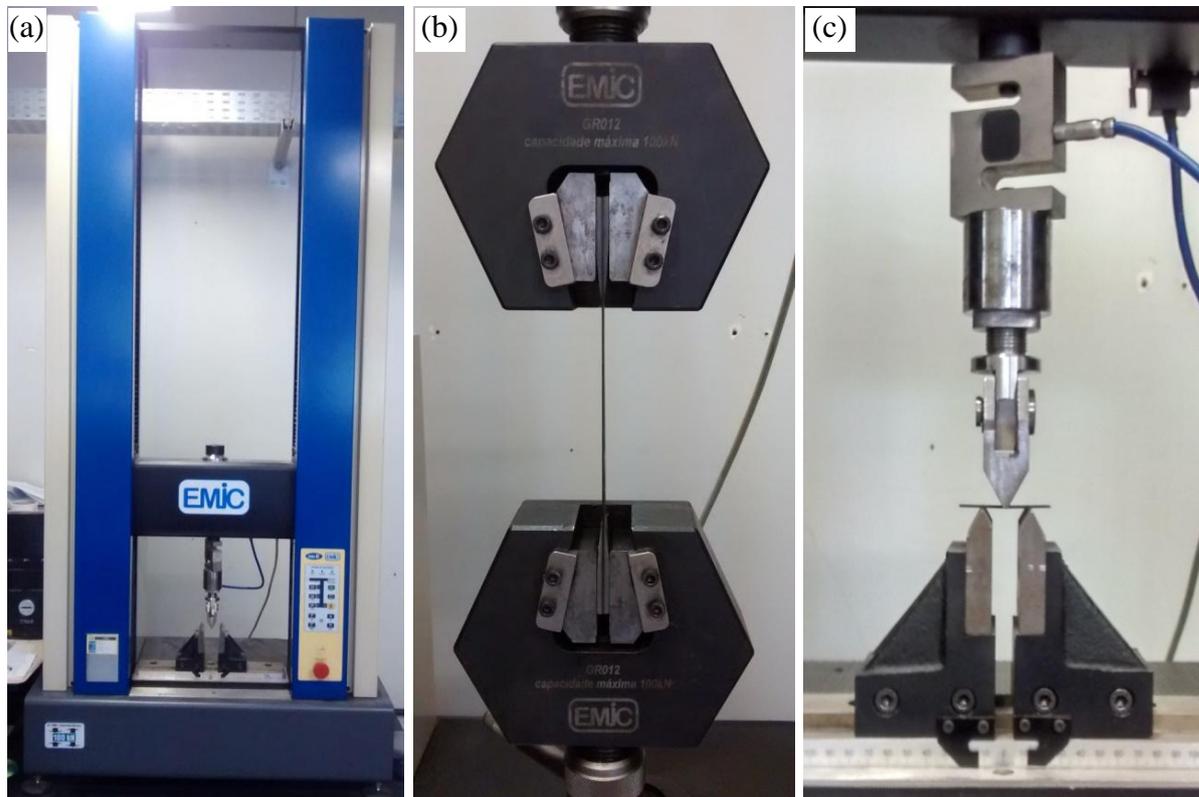


FIGURA 20 - (a) Máquina universal de ensaios; (b) montagem para ensaio de tração; (c) montagem para ensaio de flexão em três pontos.

4.5 Ensaios do tipo *dog bone*

Foram produzidos CPs de resina epóxi pura (branco) e com as mesmas concentrações das amostras que apresentaram os melhores (19, 24 e 25) e piores (07, 16 e 33) resultados nos ensaios mecânicos. O processo de mistura dos surfactantes e de dispersão das nanoestruturas de carbono na resina foi o mesmo utilizado na confecção dos laminados. A resina foi vazada em moldes de silicone e após 24 horas de cura a temperatura ambiente, os CPs foram retirados dos moldes. Realizou-se a pós-cura em estufa à 80°C por 6 horas. Foram produzidos 6 CPs de cada amostra (FIG 21), os quais foram ensaiados na máquina universal de ensaios de acordo com a norma ASTM D638.



FIGURA 21 - Corpos de prova para ensaio *dog bone*.

4.6 Análises morfológicas e estruturais

Foram realizadas análises das nanoestruturas de carbono, dos surfactantes e das nanoestruturas funcionalizadas utilizando a espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG utilizando espectrógrafo Horiba Jobin Yvon LABRAM-HR 800 (HORIBA, 2015), equipado com um laser de hélio-neônio com 632,8 nm, um detector do tipo CCD (*Charged Coupled Device* – dispositivo de carga acoplada) resfriado por nitrogênio líquido e um microscópio Olympus BHX com lentes de 10, 50 e 100X. Os espectros foram obtidos na faixa de frequência de 90 a 3700 cm^{-1} a uma taxa de 1,1 cm^{-1} . O tempo de aquisição foi de 30 segundos e para aumentar a relação sinal-ruído, os espectros foram obtidos no mínimo 10 vezes. A espectroscopia no infravermelho foi realizada no Laboratório da Polícia Federal em Minas Gerais. O espectrômetro utilizado foi FT-IR ALPHA da marca Bruker (BRUKER, 2015), o método de análise foi o ATR_Ge e o intervalo espectral foi de 4000 a 500 cm^{-1} . Ambas as análises foram realizadas com as amostras em pó.

Os grupos de amostras que apresentaram os melhores e piores resultados mecânicos foram analisados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia eletrônica de varredura e a microscopia de força atômica foram realizadas no Centro de microscopia da UFMG utilizando os microscópios da FEI modelo Quanta 200 FEG

(FEI, 2015) e da Asylum Research modelo MFP-3D Stand Alone (ASYLUM RESEARCH, 2015), respectivamente. Na MEV, foram analisados os CPs das amostras 01, 07, 16, 19, 24, 25 e 33 após os ensaios de tração e flexão para avaliar as trincas e os tipos de falhas ocasionados pelos ensaios mecânicos. As análises na AFM foram realizadas em amostras de resina epóxi com concentrações correspondentes às amostras 01, 07, 16, 19, 24, 25 e 33, após corte em um ultramicrotomo. O tratamento e análise das imagens obtidas na AFM foram realizados com o software Gwyddion.

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG. O equipamento utilizado foi o da marca PANalytical, modelo Empyrean (PANALYTICAL, 2015) e o material usado como fonte de emissão foi o anodo de Cu com λ de 1,5443 Å. O potencial elétrico do gerador foi de 40 kV, com ângulo 2θ variando de 10 a 120° a uma taxa de 0,017 °/s. As análises foram feitas nos mesmos CPs utilizados para os ensaios mecânicos.

Os gráficos e espectros obtidos durante os experimentos foram plotados utilizando-se o software Origin®. Para verificar se as variações dos valores obtidos foram estatisticamente significativas ou não, realizou-se a análise de variância ANOVA com nível de significância $\alpha = 0,05$. O teste Tukey foi o utilizado para realizar as comparações entre as médias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio mecânicos

Como o objetivo do trabalho é avaliar a influência da funcionalização das nanoestruturas de carbono no comportamento dos compósitos, seria natural considerar as análises morfológicas e estruturais primeiro. No entanto, devido ao grande volume de amostras produzido, avaliaram-se as propriedades mecânicas para em seguida, realizar as análises microscópicas.

A análise macroscópica foi feita baseada nos ensaios de tração e flexão e os principais parâmetros avaliados foram rigidez e resistência. A análise estatística dos resultados obtidos serviu de base para avaliar como a adição das nanoestruturas de carbono, funcionalizadas ou não, influenciou o comportamento macroscópico no geral.

Após realização do teste ANOVA, para os resultados de rigidez à tração, foi possível verificar que, em um nível de significância de 0,05, as amostras estatisticamente diferentes foram as de número 11, 16, 25 e 27. Nota-se na FIG 22 que a adição das nanoestruturas de carbono, praticamente não influenciou a rigidez à tração, sendo a amostra 25 a única a apresentar uma pequena melhora em relação ao branco. No entanto, na FIG 23 é possível observar que a amostra 25, quando comparada ao branco, apresentou um aumento de 23,5% na resistência à tração. Essa amostra continha 0,30% de MLG funcionalizado com CO890 e 0,30% de MWNT não funcionalizado. O segundo melhor resultado (aumento de 18,3% em relação ao branco) foi obtido com a amostra 24, que continha a mesma concentração de MLG funcionalizado com CO890 e a metade da concentração de MWNT da amostra 25.

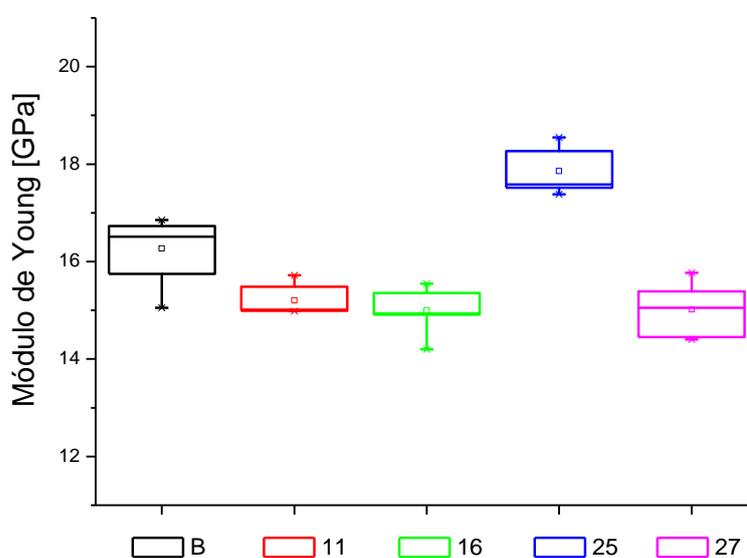


FIGURA 22 - Rigidez à tração após teste ANOVA.

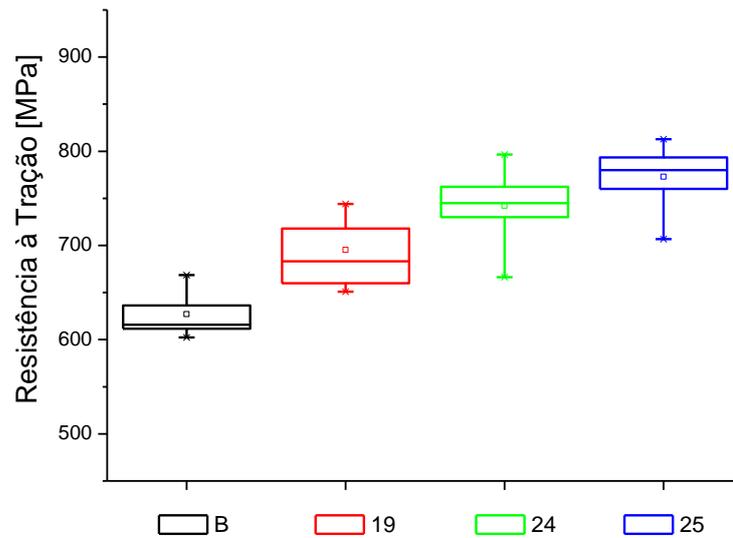


FIGURA 23 - Resistência à tração após teste ANOVA.

A FIG 24 apresenta a curva tensão-deformação referente ao ensaio de tração das amostras que foram estatisticamente diferentes (11, 16, 19, 24, 25, 27) quanto à rigidez e resistência à tração. Observa-se que a rigidez inicial parece não ser afetada, mas após uma deformação de 1,025 mm/mm nota-se uma variação nas curvas. A amostra 25 foi a única que apresentou aumento na rigidez à tração, indicando que a nanoestrutura híbrida formada por MLG/CO890+MWNT foi capaz de mudar o comportamento da matriz e transferir a carga para as fibras.

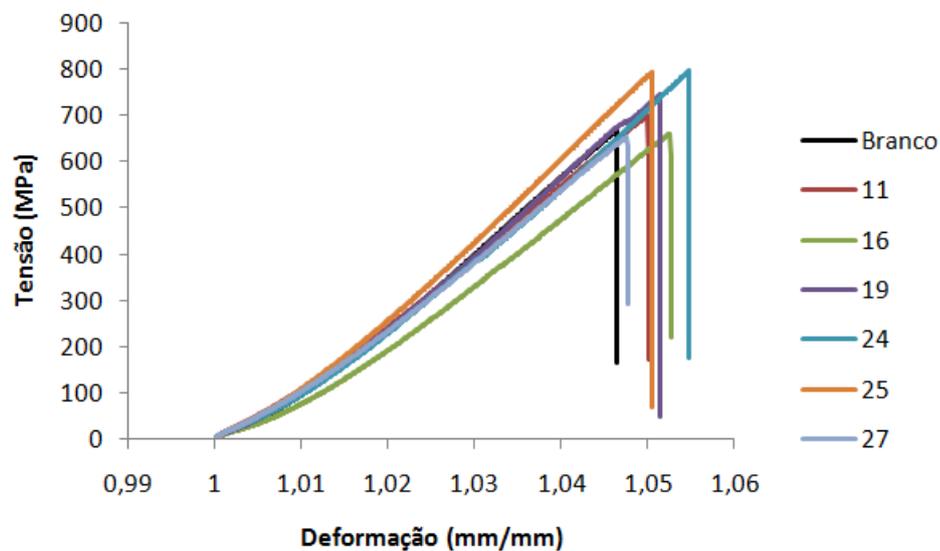


FIGURA 24 - Curva tensão-deformação para o ensaio de tração.

Na FIG 25 está representada a curva de rigidez à flexão e a FIG 26 representa a resistência à flexão para as amostras que foram estatisticamente diferentes em um nível de significância de 0,05 após o teste ANOVA. Observa-se que a rigidez à flexão parece ter sido pouco afetada com a adição das nanoestruturas, funcionalizadas ou não. A funcionalização com os surfactantes não influenciou significativamente a rigidez a flexão o que pode ser decorrente de diferentes mecanismos de falha, como por exemplo, a transferência de carga através da espessura entre as camadas. Como a espessura dos corpos de prova analisados era pequena ($\approx 1,10$ mm já que os compósitos foram laminados com 4 camadas) o gradiente de tensão foi maior e a fratura da fibra é dominante. Já no caso da resistência à flexão (FIG 26) houve um aumento em relação ao branco para as amostras 07 e 19, indicando que esta propriedade mecânica foi influenciada pela adição das nanoestruturas.

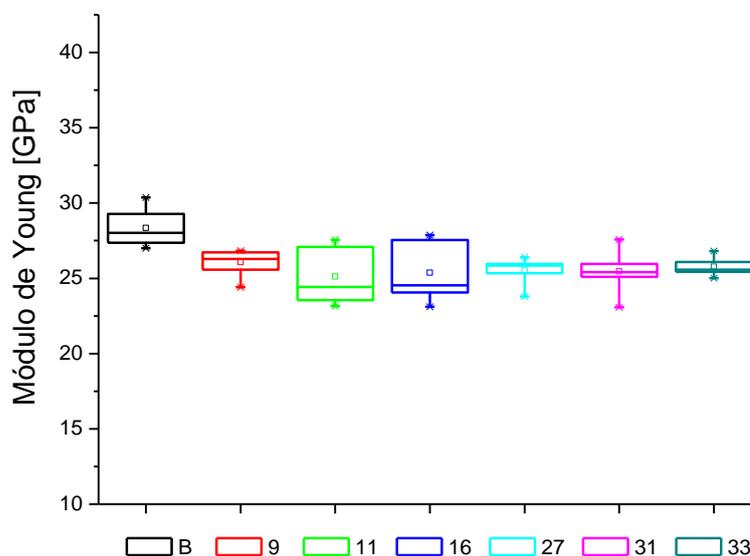


FIGURA 25 - Rigidez à flexão após teste ANOVA.

A FIG 27 apresenta a curva tensão-deformação relativa ao ensaio de flexão para as amostras estatisticamente diferentes (7, 9, 11, 16, 19, 22 e 27). Os resultados obtidos indicam que a funcionalização com o SDBS não provocou um efeito significativo nos compósitos carbono/epóxi. Já o CO890 parece ser efetivo quando utilizado com o MLG e/ou com MLG+MWNT não funcionalizado. Um aumento de 11,5% foi observado para a amostra 19, a qual continha MLG/CO890+MWNT.

Uma hipótese para explicar os melhores resultados obtidos nos ensaios de tração e flexão é que a parte apolar do CO890 interage bem com as nanoestruturas de carbono, deixando a parte polar disponível para interagir com a cadeia polimérica do epóxi.

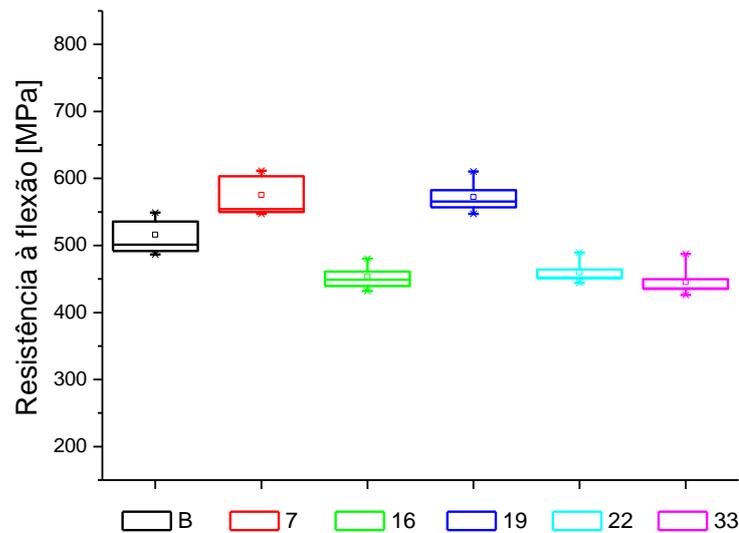


FIGURA 26 - Resistência à flexão após teste ANOVA.

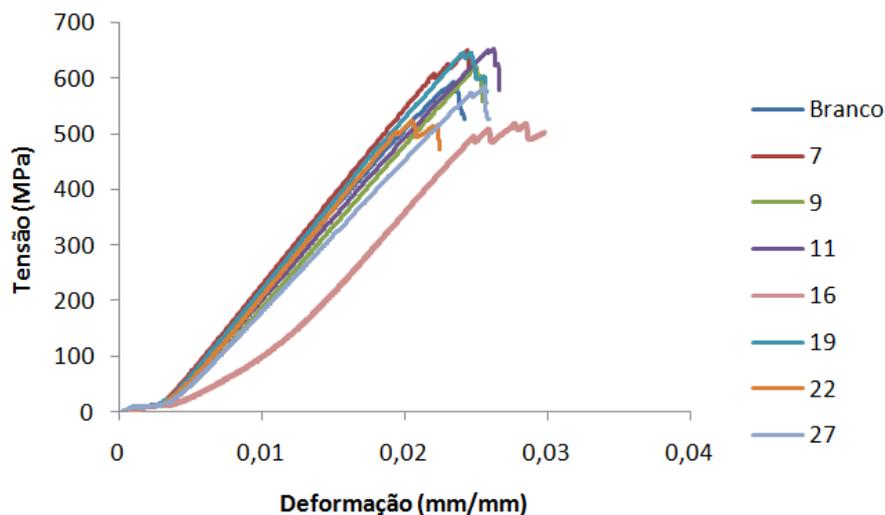


FIGURA 27 - Curva tensão-deformação para o ensaio de flexão.

5.2 Ensaios do tipo *dog bone*

Para que fosse possível analisar o efeito das nanoestruturas de base carbono na resina epóxi, as concentrações de MLG/CNT das amostras 07, 16, 19, 24, 25 e 33 foram dispersas na matriz epoxídica utilizando o mesmo processo anterior. O branco (amostra 01) continha apenas o sistema epóxi puro e serviu de comparação com os sistemas nanomodificados. O ensaio de tração foi então realizado para avaliar o efeito dessas nanoestruturas de base carbono. De acordo com a ASTM, o corpo de prova nesse caso, tem a forma de *dog bone*.

Observa-se na FIG 28 que a inclinação da curva tensão-deformação diminui com a adição das nanoestruturas de carbono no sistema epóxi, indicando uma diminuição na rigidez do

material. A FIG 29 mostra que no caso das amostras 07, 16, 19, 24, e 25 a rigidez foi praticamente a mesma, já para a amostra 33, contendo 0,30% de MLG funcionalizado com SDBS e 0,30% de CNT funcionalizado com CO890 a rigidez diminuiu consideravelmente em relação ao sistema epóxi puro (branco). Em relação á resistência do material, nota-se que houve uma pequena diminuição, em relação ao branco, para as amostras 07, 16, 19, 24 e 25, já a amostra 33 apresentou uma queda maior na resistência à tração (FIG 30). Uma possível explicação seria a de que houve uma interação dos dois surfactantes, que prejudicou as propriedades mecânicas do compósito. Isso indica que o uso concomitante dos dois surfactantes não é uma boa opção.

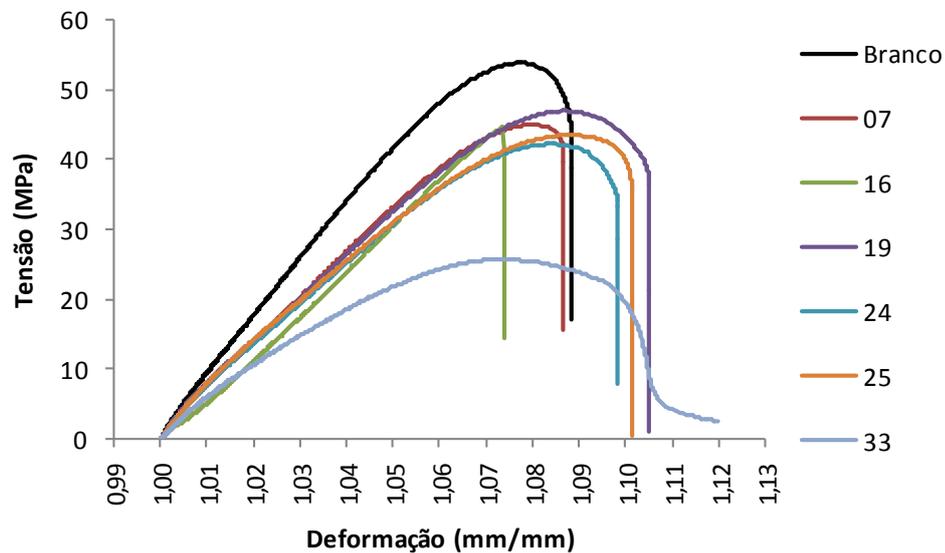


FIGURA 28 - Curvas tensão-deformação dos ensaios *dog bone*.

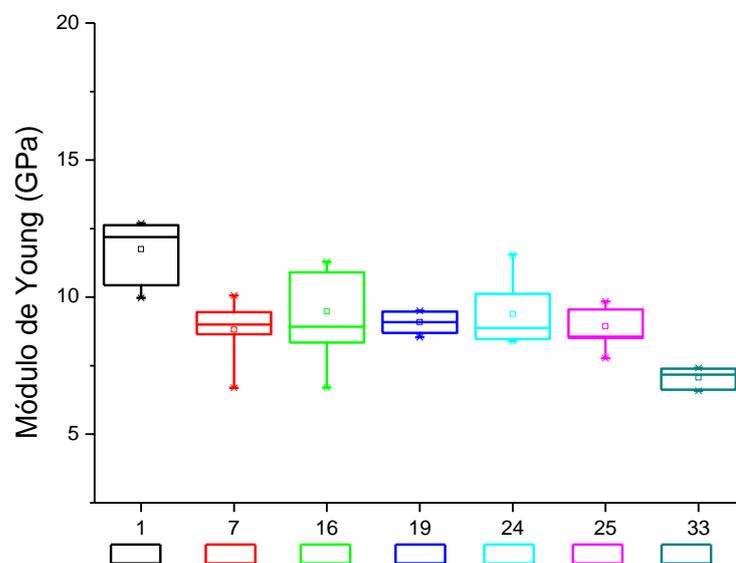


FIGURA 29 - Rigidez à tração dos ensaios *dog bone*.

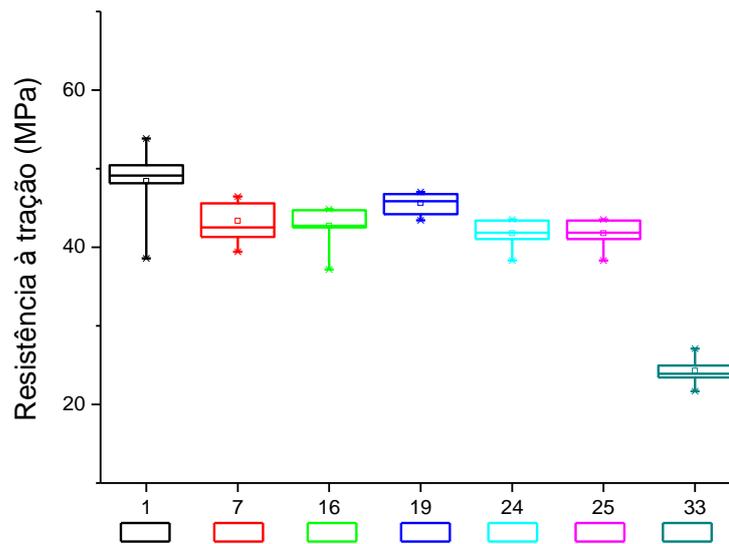


FIGURA 30 - Resistência à tração dos ensaios *dog bone*.

Analisando as falhas dos CPs após o ensaio, é possível observar que houve uma mudança no modo de falha com o uso do sistema epóxi nanomodificado. No caso do sistema epóxi puro (FIG 31) observa-se o modo de fratura frágil, já nas demais amostras contendo as nanoestruturas de carbono (FIG 32a-f) é possível observar que o modo de falha foi dúctil.

O ensaio de tração dos compósitos carbono/epóxi apresentou resultado contrário ao obtido pelos *dog bones*, uma vez que houve um aumento na rigidez e na resistência de alguns compósitos em relação ao branco (FIG 33). Uma possível explicação seria que as nanoestruturas funcionalizadas permitiram uma melhor interação das fibras com a matriz polimérica.

A FIG 34 mostra as fraturas dos compósitos após ensaio de tração e é possível observar que o modo de falha da fibra é dominante.

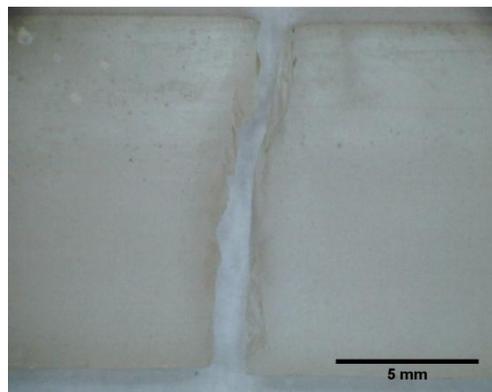


FIGURA 31 - Fratura frágil do sistema epóxi (branco) após ensaio de tração.

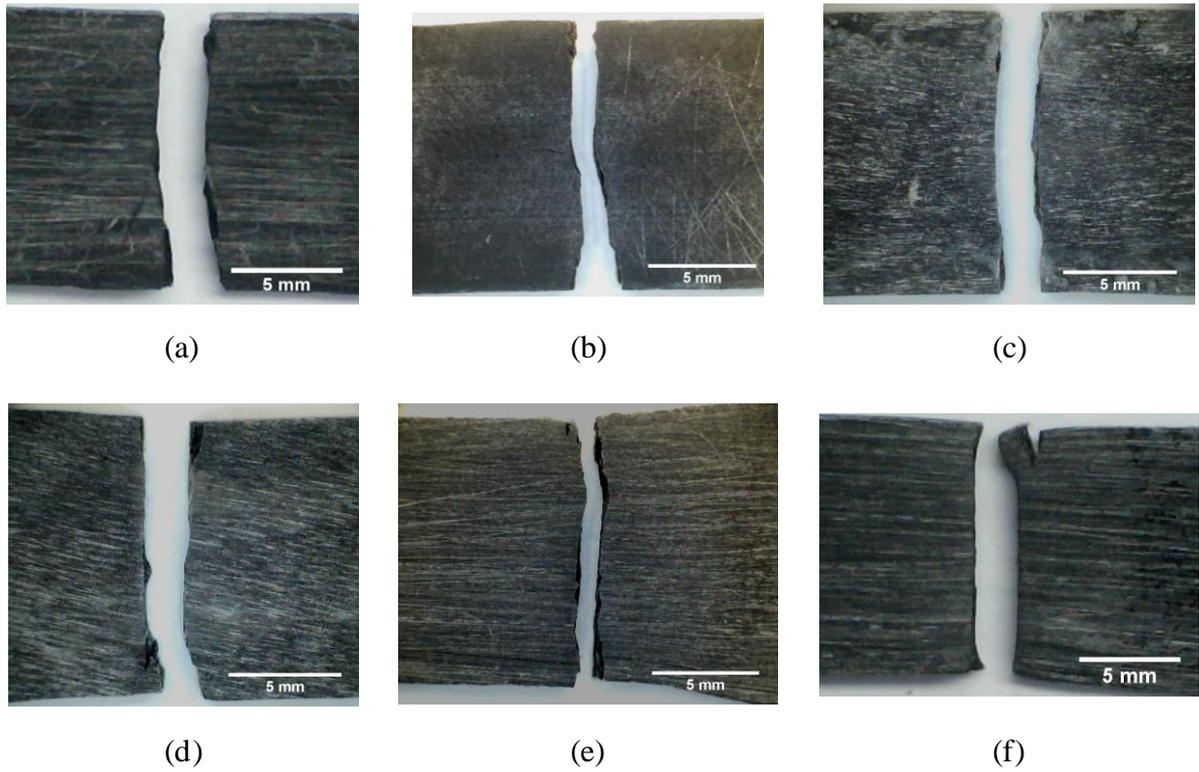


FIGURA 32 - Fraturas dos CPs após ensaios de tração. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.

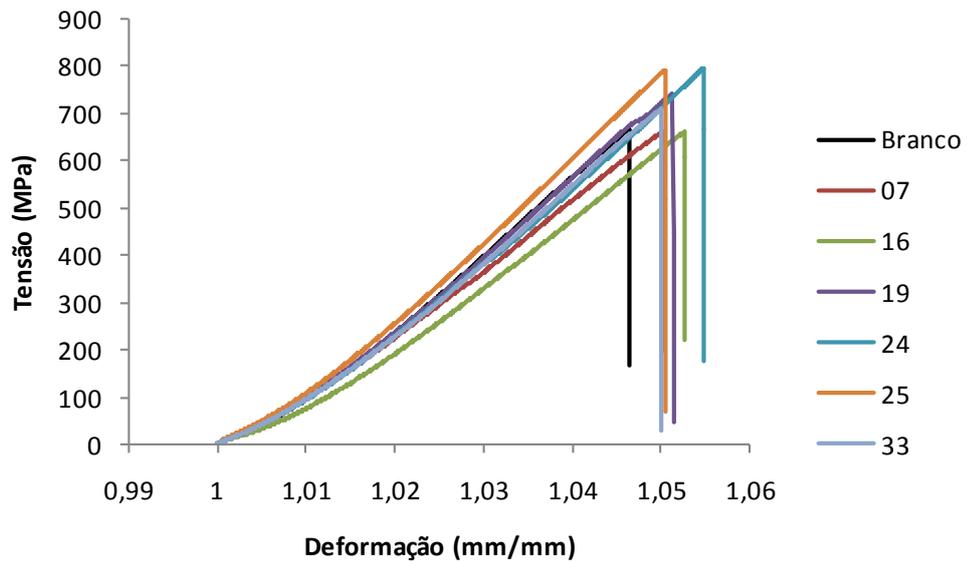


FIGURA 33 - Curvas tensão-deformação dos ensaios de tração dos compósitos.

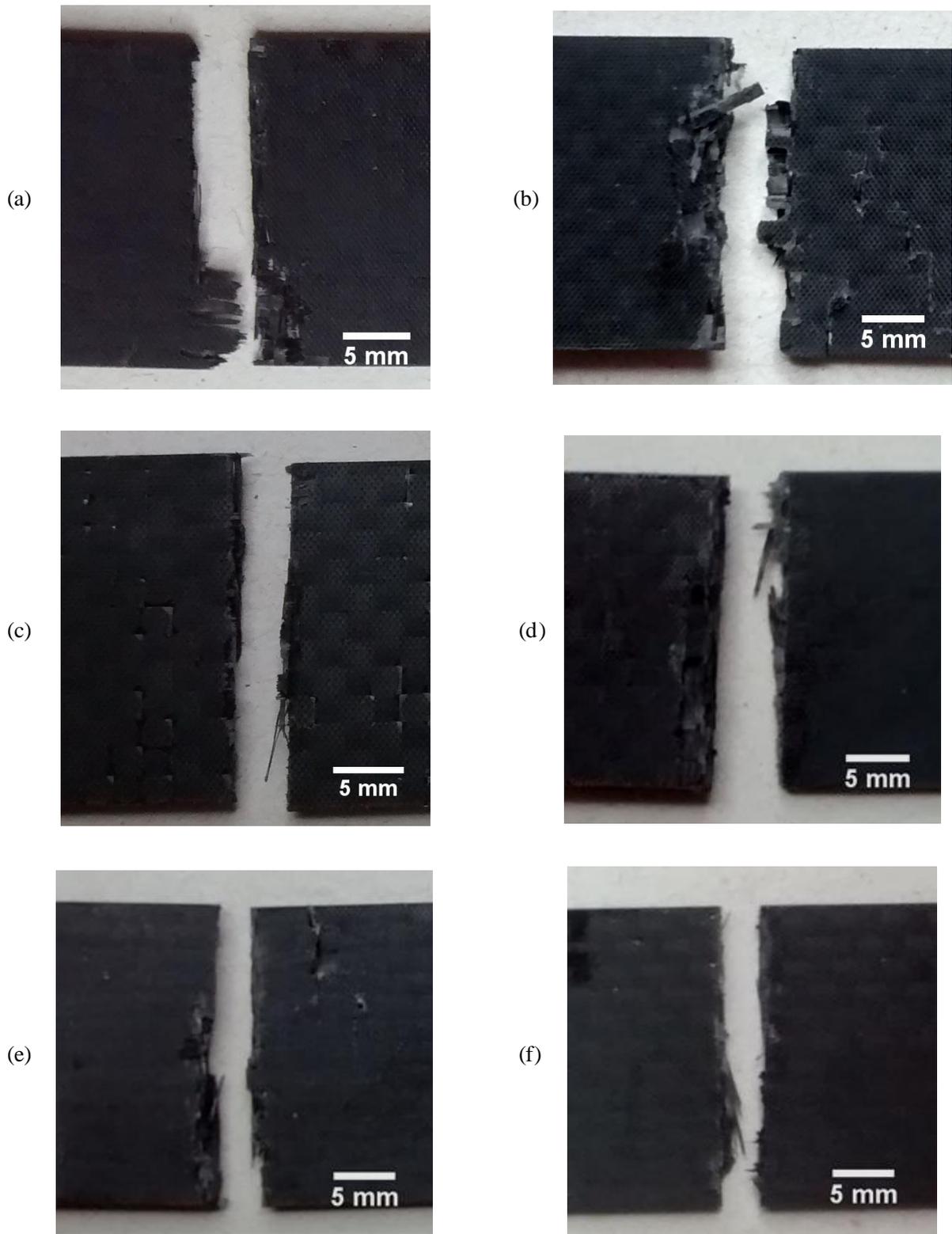


FIGURA 34 - Fratura dos compósitos após ensaio de tração. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.

5.3 Análises morfológicas e estruturais

5.3.1 Infravermelho

De acordo com Ju et al. (2012) a presença de bandas características do surfactante no espectro das nanoestruturas funcionalizadas demonstra a existência de interação entre as duas substâncias. Nas FIG 35a e 35d estão representados os espectros dos surfactantes e suas bandas características. Analisando os espectros das nanoestruturas funcionalizadas com SDBS (FIG 35b e 35c) identificam-se as bandas 2922 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} (relativas a absorções de deformação axial de C-H de grupos alifáticos) características do SDBS, tanto para o CNT quanto para MLG funcionalizados por este surfactante. Essas bandas são relativas à parte apolar do surfactante e sua presença nos espectros das nanoestruturas funcionalizadas indica uma interação desta parte da molécula com as nanoestruturas de carbono. É possível observar ainda, que houve uma diminuição da absorbância relativa entre essas duas bandas quando as nanoestruturas são misturadas ao surfactante. De acordo com Guo et al. (2014), mudanças na intensidade das bandas sugerem uma forte interação entre as substâncias após a mistura. No caso do CNT+SDBS a diminuição da absorbância relativa foi maior que no MLG+SDBS. Esses dados indicam que tanto o MLG quanto o CNT interagiram com o SDBS e que a afinidade deste surfactante é maior com o CNT do que com o MLG.

Na análise das nanoestruturas funcionalizadas com CO890 não foi possível identificar nenhuma das bandas características deste surfactante no espectro do CNT+CO890 (FIG 35e). Este resultado indica que não há uma afinidade entre CNT e CO890, no entanto o espectro parece não ter uma qualidade adequada para afirmar esta observação. Já no caso do MLG+CO890 (FIG 35f) observam-se as bandas 2883 cm^{-1} (deformação axial de C-H em alcanos), 947 cm^{-1} (estiramento C-O) e 841 cm^{-1} (2 H adjacentes em anel aromático para-substituído), características deste surfactante, com menor absorbância relativa. Esse resultado indica e que há uma interação da parte apolar deste surfactante com o MLG. A boa interação entre CO890 e MLG causou uma melhora nas propriedades mecânicas nas amostras 19, 24 e 25, o que foi verificado nos ensaios mecânicos.

5.3.2 Difração de Raios-X

Nota-se na FIG 36 que foram observadas em todos os difratogramas, as reflexões (002), em torno de 25° , e (100), em torno de 45° , os quais são picos característicos de materiais de base

carbono. No entanto, observa-se que o branco também apresentou tais picos, indicando que houve influência das fibras de carbono nos difratogramas obtidos.

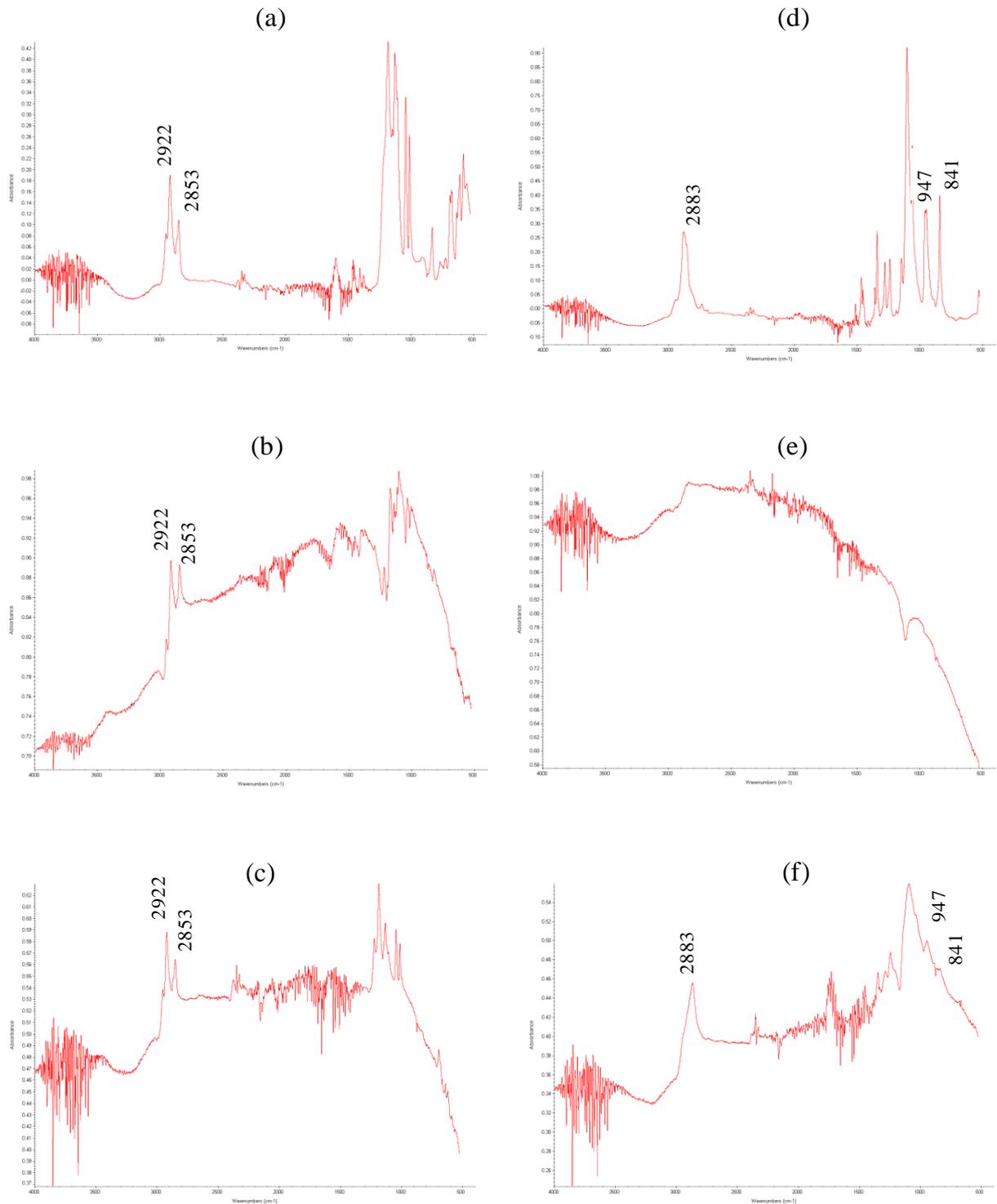


FIGURA 35 - Espectros FTIR (a) SDBS; (b) CNT+SDBS; (c) MLG+SDBS; (d) CO890; (e) CNT+CO890; (f) MLG+CO890

Na FIG 36 é possível observar que houve uma diminuição da intensidade do pico (002) com a adição das nanoestruturas de carbono, indicando uma menor concentração das nanopartículas

devido ao uso do surfactante. De acordo com Cao et al. (2001), o grau de orientação e alinhamento dos CNTs em uma matriz polimérica podem ser determinados pela análise de DRX. Quando há um maior alinhamento dos CNTs, a intensidade do pico (002) diminui consideravelmente. Essa pode ser uma possível explicação para a diminuição deste pico nas amostras analisadas por DRX em relação ao branco.

De acordo com Saito et al. (2005) e Saito & Yoshikawa (1993) o espaçamento d , relativo ao pico (002) das folhas de grafeno e das camadas de CNT é de aproximadamente 0,34 nm. Segundo Blanton & Majumdar (2012), o espaçamento entre camadas no grafite é de 3,35 Å, no entanto, sua funcionalização leva a um aumento no espaçamento basal. Nos difratogramas obtidos observou-se que o espaçamento basal relativo ao pico (002) foi de $\approx 0,34$ nm para as amostras 01 (Branco), 07, 16, 19 e 33 e de aproximadamente 0,36 nm para as amostras 24 e 25 (FIG 37). O aumento no espaçamento basal para as amostras 24 e 25 indica que a funcionalização das nanoestruturas foi mais eficiente nessas duas amostras, o que pode ser confirmado pelos ensaios mecânicos.

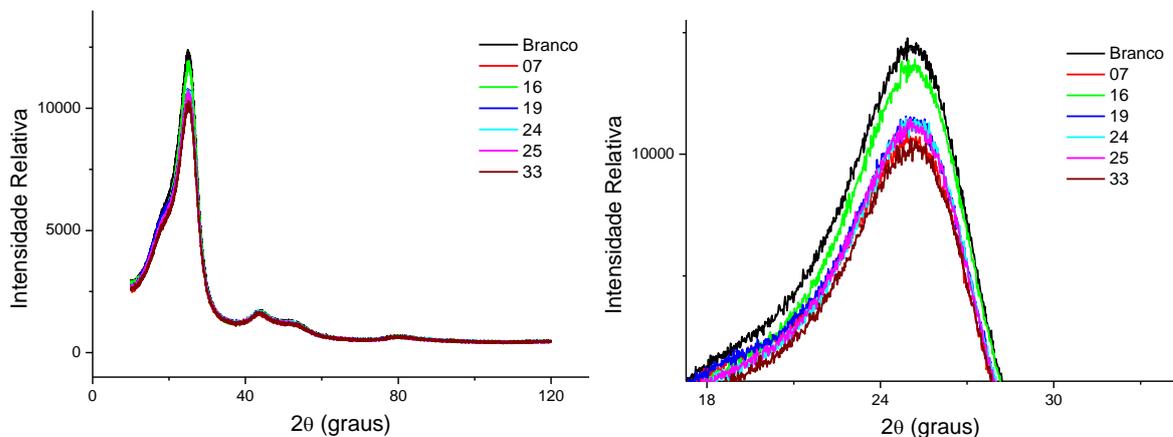


FIGURA 36 - Difratograma de raios-X das amostras analisadas.

Baseado na EQ 1 utilizada por Vautard et al. (2012), calculou-se os tamanhos médios das nanopartículas a partir do pico (100), e os valores encontrados estão apresentados na TAB 07.

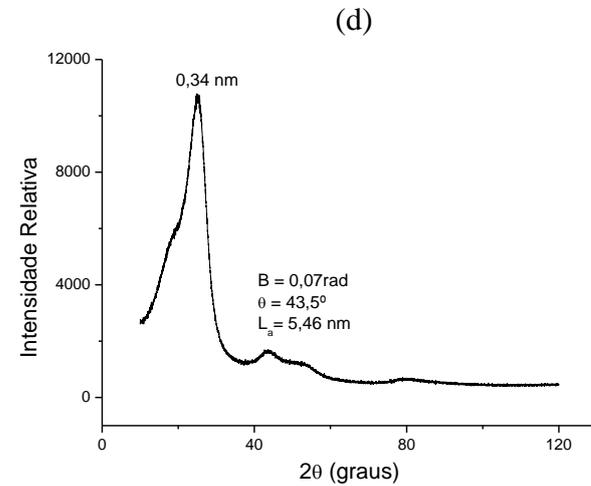
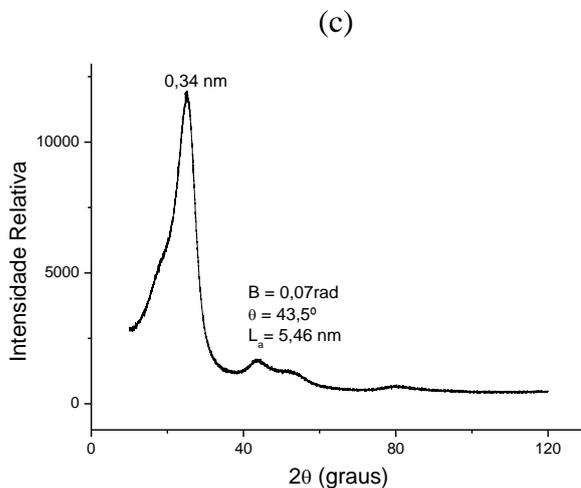
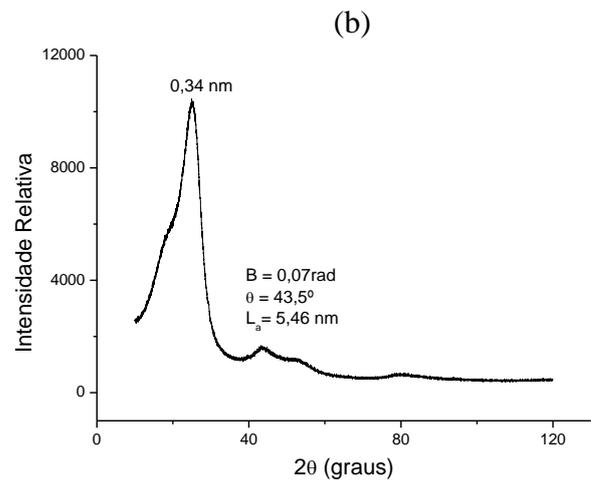
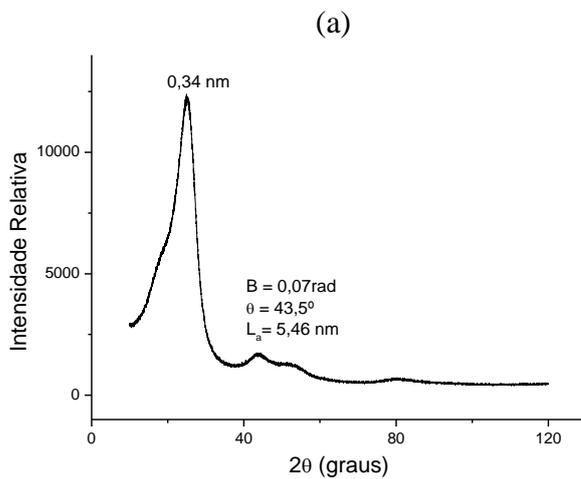
$$L_a = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

Onde L_a é o tamanho médio das partículas, K é uma constante (definida como 1,8), B é a largura na metade da altura do pico, λ é o comprimento de onda da radiação emitida e θ é o

ângulo de Bragg. De acordo com Vautard et al. (2012) essa equação fornece o tamanho médio dos cristais na direção paralela aos planos de grafeno.

TABELA 07 - Tamanho médio das nanopartículas por DRX.

Amostra	Tamanho médio (nm)	Amostra	Tamanho médio (nm)
01 (Branco)	5,46	24	5,46
07	5,46	25	7,64
16	5,46	33	5,46
19	5,46		



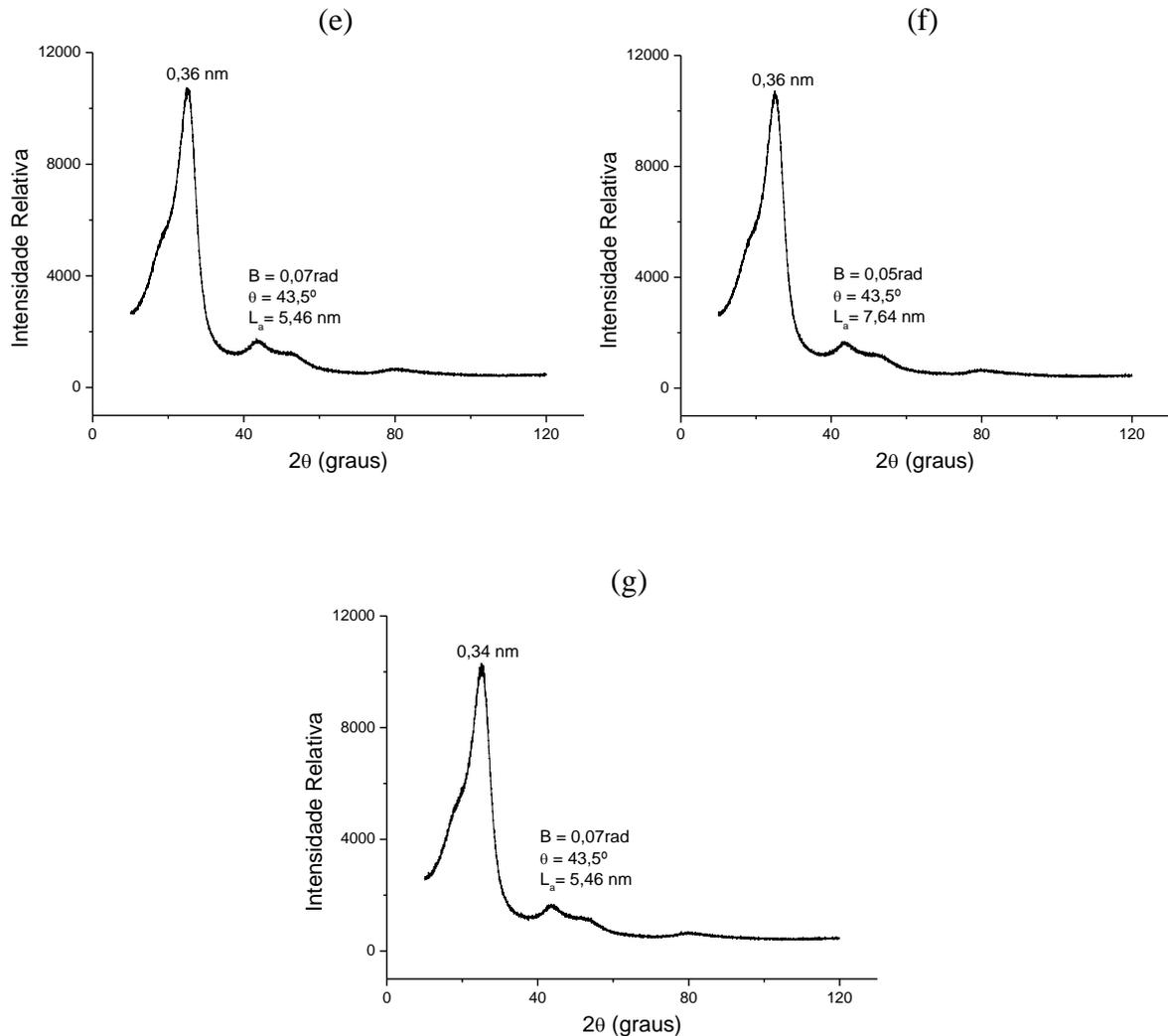


FIGURA 37 - Difractogramas das amostras analisadas com os diâmetros médios das partículas. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.

Observando-se os valores obtidos para o tamanho médio das nanopartículas referentes ao pico (100), nota-se que não houve variação, com exceção da amostra 25 que apresentou maior tamanho de partícula que as demais amostras. Uma possível explicação para esse fato é que a funcionalização com o surfactante na amostra 25 foi mais eficiente que nas demais, aumentando o tamanho das nanoestruturas. Esse resultado está de acordo com os ensaios mecânicos, nos quais a amostra 25 apresentou os melhores resultados.

5.3.3 Espectroscopia Raman

De acordo com Englert et al. (2013), um único espectro Raman pode fornecer informações não representativas da amostra analisada, tendo em vista que a análise é feita localmente e a homogeneidade em pequenas escalas nem sempre é assegurada. Tendo isto em vista, foram

realizadas análises em pontos diferentes da amostra para que fosse possível ter uma maior representatividade. O perfil dos espectros adquiridos não apresentou variação significativa e alguns deles estão representados na FIG 38.

Nos espectros Raman para o MLG (FIG 38a) e o CNT (FIG 38d) é possível observar as bandas características às estruturas de carbono com hibridização sp^2 . A banda G em $\approx 1580 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento da ligação C-C e a banda G' (também chamada de 2D) em $\approx 2725 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao espalhamento de segunda ordem envolvendo dois fônons, ativado pelo processo de ressonância dupla (DRESSELHAUS et al., 2010; KIM et al., 2012).

Em amostras nanocristalinas ou contendo imperfeições na estrutura é possível observar o surgimento da banda D $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$, a qual requer a presença de imperfeições para sua ativação (CANÇADO et al., 2011). Segundo Englert et al. (2013) a análise da banda D e da sua frequência de segundo sobretom (2D) permite obter informações a respeito de defeitos gerados por hibridização sp^3 (banda D) e esfoliação das camadas individuais de grafeno (banda 2D).

Para o espectro do MLG (FIG 38a) é possível observar que o grafeno apresenta mais de uma camada, uma vez que a banda G' é mais ampla e menos intensa que a banda G (DRESSELHAUS et al., 2010).

Segundo Englert et al. (2013), um aumento na relação I_D/I_G pode estar relacionado a uma funcionalização satisfatória das nanoestruturas de carbono. As relações I_D/I_G apresentadas na FIG 38 são uma média dos valores obtidos nas diferentes análises para cada amostra. É possível observar no caso do MLG que a relação I_D/I_G de 0,17 passou para 0,26 com a funcionalização com CO890 e para 0,22 com SDBS. Estes valores indicam que a funcionalização do MLG é mais efetiva usando o CO890 que o SDBS, conclusão semelhante à obtida na análise por FTIR. No caso do CNT, também há um aumento na relação I_D/I_G com a funcionalização com ambos os surfactantes, no entanto, verifica-se nas FIG 38e e 38f, que o aumento foi maior para o caso do CO890 (1,08), resultados que diferem dos obtidos pelo FTIR.

Dresselhaus et al. (2010) apontam que a intensidade da banda D é proporcional ao grau de desordem da amostra. Na FIG 38 é possível observar que houve um aumento na intensidade desta banda quando ambas as nanoestruturas foram funcionalizadas pelos dois surfactantes,

indicando um maior grau de desordem, que pode ser relacionado a uma funcionalização efetiva.

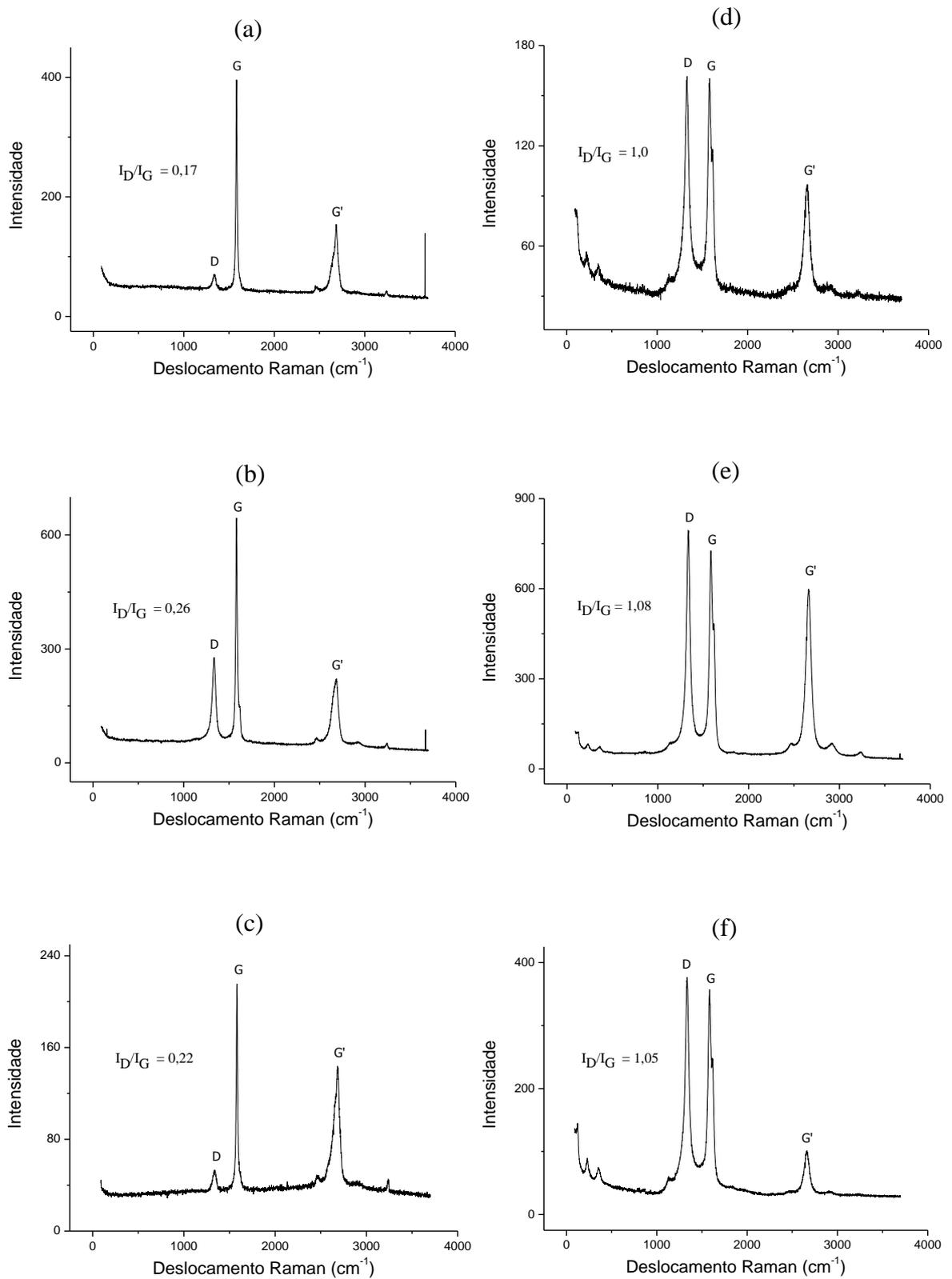


FIGURA 38 - (a) MLG; (b) MLG+CO890; (c) MLG+SDBS; (d) CNT; (e) CNT+CO890; (f) CNT+SDBS.

Segundo Dresselhaus et al. (2010) é possível obter o tamanho médio dos cristais (L_a) a partir do espectro Raman, utilizando a EQ 2. Os tamanhos dos cristais obtidos estão relacionados na TAB 08.

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

TABELA 08 - Tamanho médio das nanopartículas por Raman.

Amostra	Tamanho médio (nm)	Amostra	Tamanho médio (nm)
MLG	226,4	CNT	38,5
MLG + CO890	148,0	CNT + CO890	35,6
MLG + SDBS	175,0	CNT + SDBS	36,7

Pelos resultados obtidos (TAB 08), pode-se notar que para o CNT houve uma pequena redução no tamanho médio das partículas após a funcionalização com os surfactantes. Já no caso do MLG essa redução foi significativa chegando a 65% de redução quando o surfactante CO890 foi utilizado. Estes resultados indicam que houve uma desagregação das nanoestruturas de carbono durante o processo de funcionalização sob ultrassom.

Vale ressaltar que os tamanhos médios obtidos por DRX e por Raman foram significativamente diferentes, já que as amostras analisadas foram diferentes. No caso da DRX foram analisados os compósitos preparados e no caso do Raman analisaram-se as nanoestruturas antes e após o processo de funcionalização com os surfactantes. Como o Raman é uma análise local de uma pequena área, as fibras e a resina predominaram no espectro, sendo a análise apenas das nanoestruturas mais adequada para avaliar a funcionalização. Além disso, de acordo com Cuesta et al. (1998) estas duas técnicas não são equivalentes e sim complementares, sendo a EQ 2 válida apenas como uma primeira aproximação dos valores de L_a , com possibilidade de erros maiores que 100%.

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

Após os ensaios de tração e flexão realizou-se a análise dos CPs por microscopia eletrônica de varredura. Na FIG 39 tem-se uma visão microscópica das fibras de carbono impregnadas pelo sistema epóxi nanomodificado. Observando a FIG 40 é possível notar que houve uma fratura dúctil após o ensaio de flexão e que após o ensaio de tração ocorreu a fratura das fibras (FIG 41a e 41b), indicando que a carga foi transferida de maneira eficiente da matriz para as fibras.

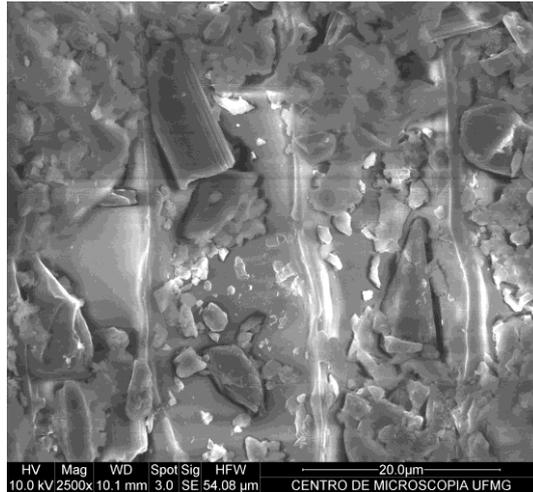


FIGURA 39 - Imagem MEV mostrando as fibras de carbono impregnadas pelo sistema epóxi nanomodificado.

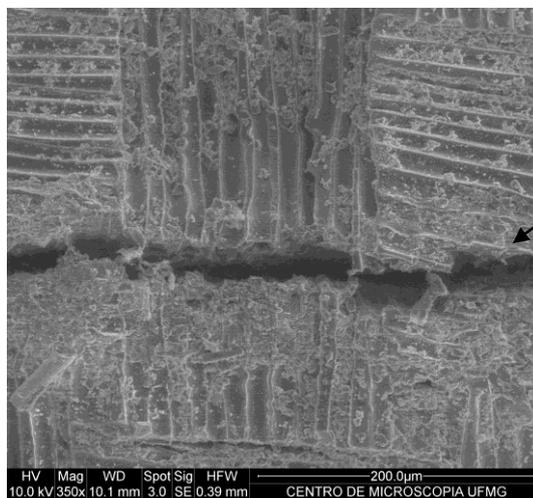


FIGURA 40 - Imagem MEV indicando a fratura dúctil do compósito após ensaio de flexão da amostra 33.

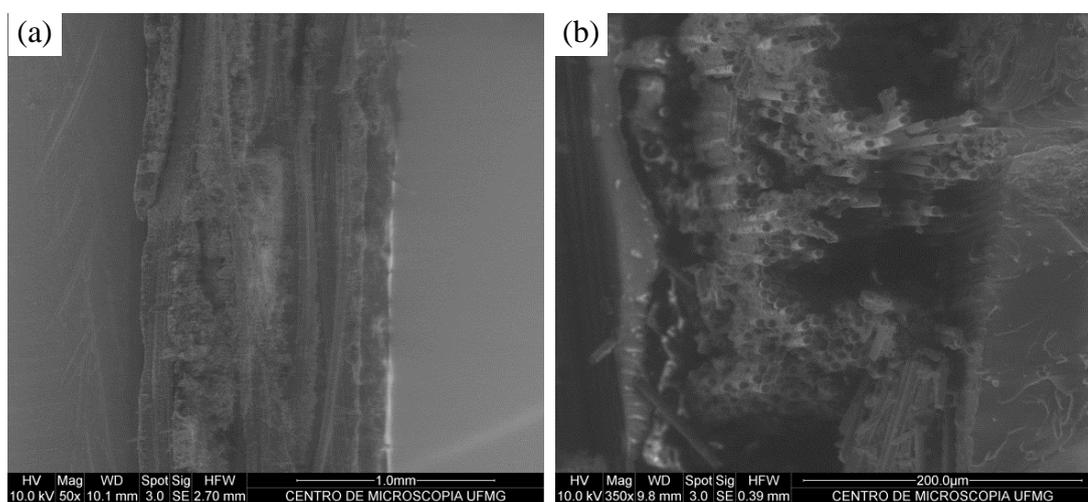
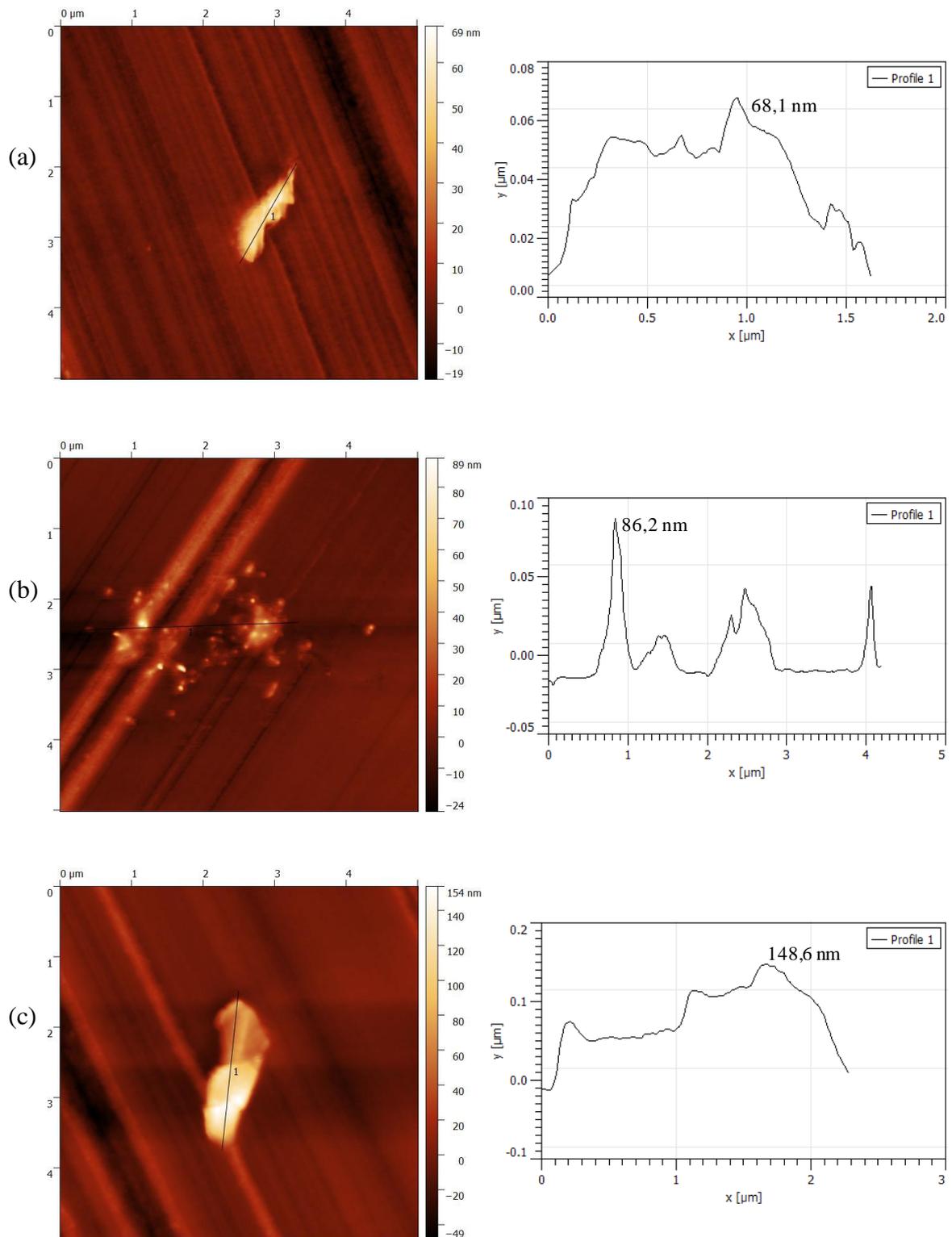


FIGURA 41 - Imagens microscopia eletrônica de varredura. (a) região da falha após ensaio de tração; (b) falha das fibras de carbono.

5.3.5 Microscopia de força atômica

A FIG 42 apresenta as imagens em 2D de algumas nanoestruturas detectadas pela AFM e os respectivos perfis de altura.



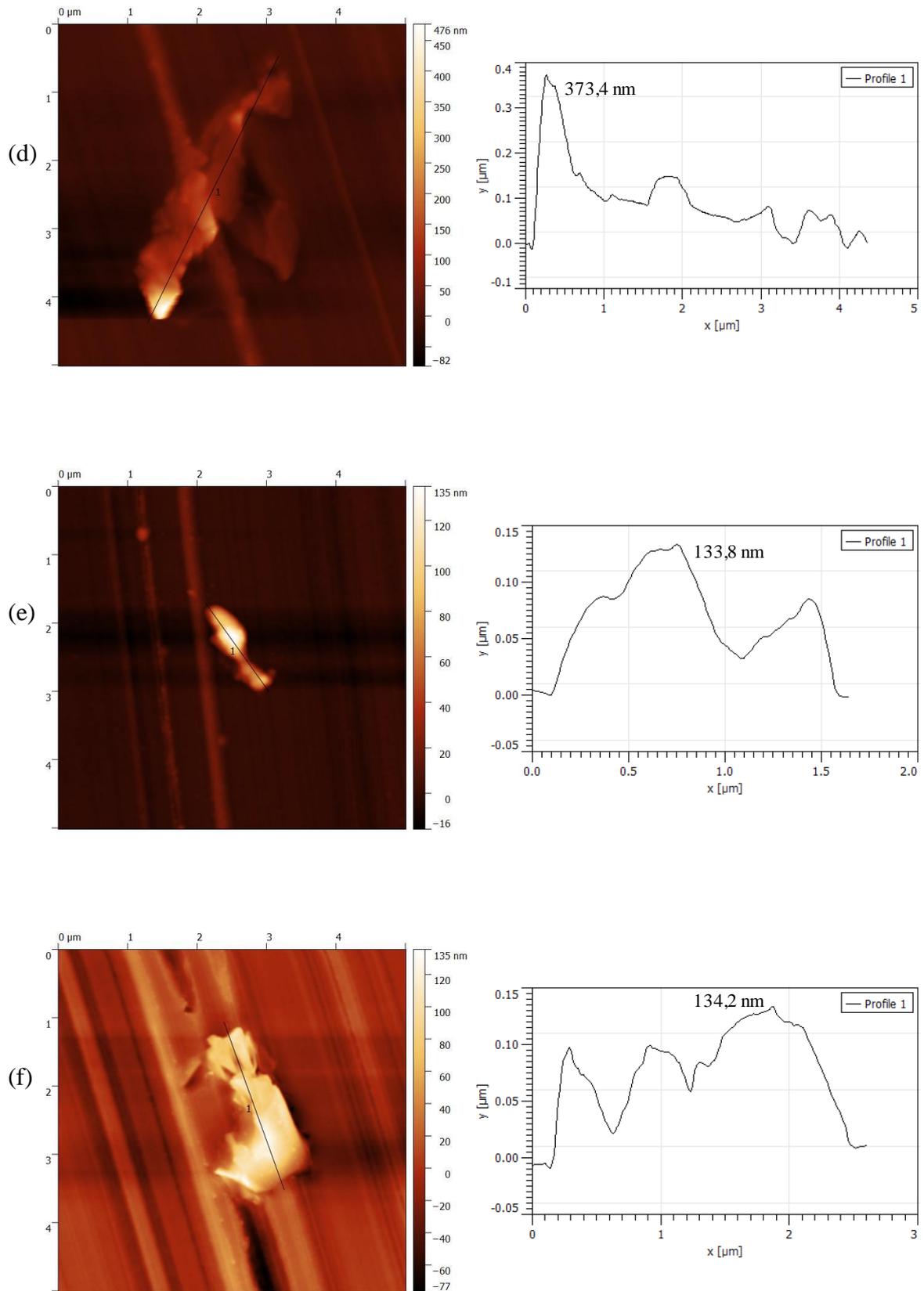


FIGURA 42 - Imagens em 2D obtidas na AFM. (a) amostra 07; (b) amostra 16; (c) amostra 19; (d) amostra 24; (e) amostra 25; (f) amostra 33.

É possível observar que o menor pico de altura encontrado foi para a amostra 07, a qual não continha nenhuma das duas nanoestruturas funcionalizadas por surfactante. No caso das demais amostras, os picos de altura apresentam valores razoavelmente grandes chegando a aproximadamente 373 nm na amostra 24. Essas alturas não são compatíveis com as nanoestruturas de carbono empregadas, uma vez que uma altura de 373 nm representaria cerca de 1100 camadas atômicas de carbono. Assim uma explicação razoável para esses valores seria a interação das nanoestruturas de carbono com os surfactantes empregados.

As alturas encontradas na AFM apresentaram valores diferentes dos tamanhos médios encontrados por Raman, novamente pela diferença nas amostras analisadas. As amostras em pó analisadas por Raman não são adequadas para análise na AFM, sendo necessário analisar as nanoestruturas dispersas na matriz polimérica.

A representação em 3D de algumas dessas nanoestruturas encontradas está representada nas FIG 43 e 44. Os perfis encontrados na FIG 43 se assemelham mais a folhas de grafeno empilhadas, já a FIG 44 possivelmente representa os CNTs presentes nas amostras.

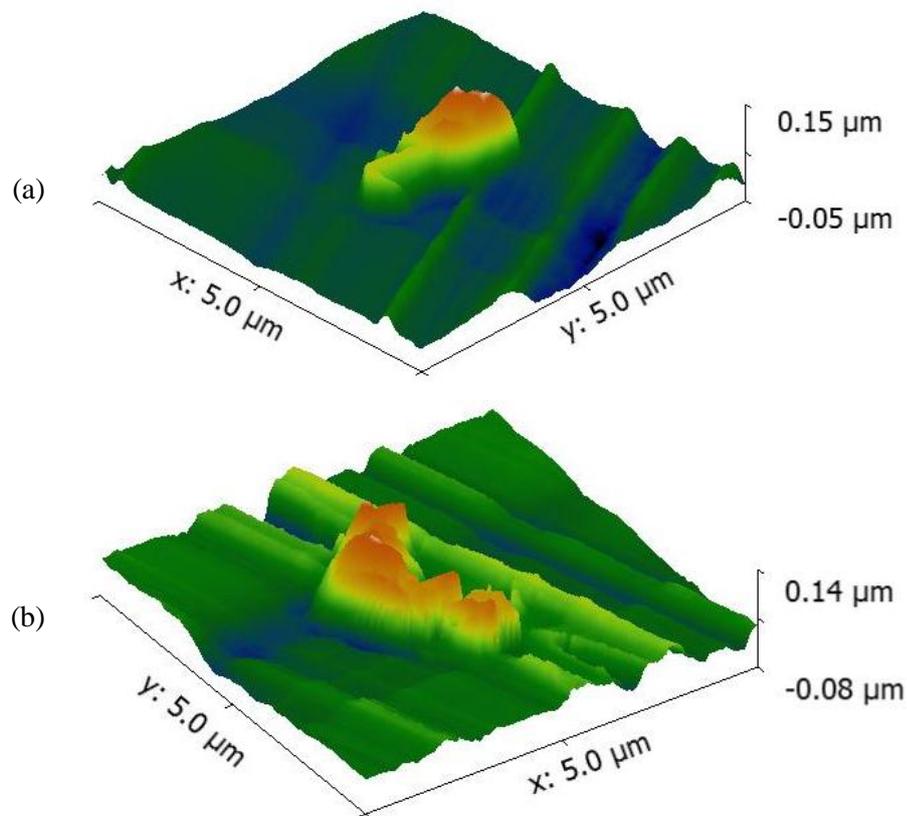


FIGURA 43 - Imagens em 3D obtidas na AFM supostamente representando folhas de grafeno empilhadas. (a) amostra 19; (b) amostra 33.

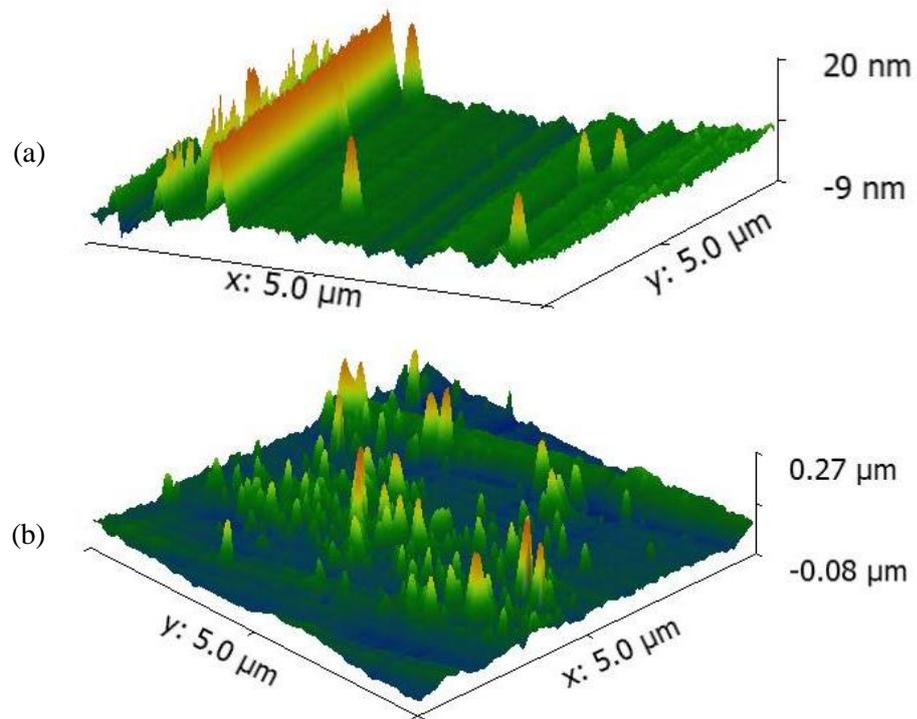


FIGURA 44 - Imagens em 3D obtidas na AFM supostamente representando CNTs. (a) amostra 25; (b) amostra 33.

6. CONCLUSÃO

Após o preparo de uma série de compósitos nanomodificados foi possível avaliar a influência do uso de grafeno e CNT nas propriedades mecânicas do material, assim como a ação do uso de surfactantes no processo de dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica.

Nos testes de tração e flexão, a rigidez não foi afetada significativamente pela adição das nanoestruturas. Com o uso de surfactantes no processo de dispersão, a única amostra que apresentou melhora significativa (9,8%) foi a de número 25, que continha 0,30% de MLG funcionalizado com CO890 e 0,30% de MWNT não funcionalizado. No caso da resistência à tração, o uso do surfactante CO890 se mostrou eficiente no caso das amostras 19 (0,30% MLG/CO890), 24 (0,15% MLG/CO890 + 0,30% CNT) e 25 (0,30% MLG/CO890 + 0,30% CNT), as quais apresentaram melhoras de 10,9%, 18,3% e 23,5%, respectivamente. No caso da resistência à flexão, as amostra 07, contendo grafeno e CNT não funcionalizados, e 19 contendo apenas grafeno funcionalizado com CO890 foram as únicas que apresentaram melhoras significativas (11,5% e 10,9% respectivamente). Os resultados dos ensaios mecânicos indicam que a funcionalização não covalente de nanoestruturas de carbono parece ser mais eficiente quando se utiliza surfactantes não iônicos.

As análises de FTIR indicaram que o surfactante SDBS interage com ambas as nanoestruturas de carbono, mas parece ter maior afinidade pelo CNT. Já os espectros obtidos para o CO890, sugerem que este surfactante interage bem com o grafeno, mas não tem afinidade pelo CNT.

Os resultados obtidos na difração de raios-X indicaram um maior espaçamento basal nas amostras 24 e 25, sugerindo uma melhor funcionalização das nanoestruturas nestas duas amostras, fato este que é confirmado pelos resultados obtidos nos ensaios mecânicos. Em relação ao diâmetro médio das partículas, a amostra 25 apresentou um aumento em relação às demais amostras, o que pode ser explicado pela interação mais efetiva das nanoestruturas com o surfactante. Com os resultados e imagens obtidas na AFM observou-se um aumento nos picos de altura para as nanoestruturas funcionalizadas, o que também pode ser um indicativo de uma funcionalização eficiente.

Pela análise dos espectros obtidos na espectroscopia Raman, foi possível observar que houve um aumento da relação I_D/I_G e um aumento da banda D para ambas as nanoestruturas de carbono funcionalizadas com os dois tipos de surfactantes, o que pode estar relacionado a uma funcionalização satisfatória dessas nanopartículas. Outra informação relevante obtida por

estes espectros é a de que houve uma diminuição do tamanho médio das nanopartículas, indicando uma desagregação das nanoestruturas durante o processo de funcionalização. Vale ressaltar que aqui a comparação é feita com as nanoestruturas antes e depois do processo de funcionalização e no caso de DRX e AFM comparou-se somente as amostras sem as nanoestruturas com as amostras contendo as nanoestruturas já funcionalizadas.

As imagens da MEV e os resultados do ensaio *dog bone* indicaram que o modo de falha dos CPs mudou de frágil (branco) para dúctil com a adição das nanoestruturas de carbono, funcionalizadas ou não.

No geral, tanto os ensaios mecânicos quanto as análises morfológicas e estruturais, sugerem que o uso de surfactantes como uma estratégia para melhorar a ligação entre as nanoestruturas de carbono e a matriz polimérica é uma boa opção para aplicação em nanocompósitos.

Como sugestão para trabalhos futuros pode-se destacar:

- Utilizar SWNT e grafeno com menos camadas;
- Análise de nanoidentificação;
- Aumentar o número de camadas do compósito;
- Análise de DRX das nanoestruturas antes e após funcionalização;
- Análise de AFM do sistema epóxi com cada nanoestrutura não funcionalizada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. *Nanocomposites Science and Technology*. Weinheim: Wiley-VHC. 2003.
2. ASTM D 3039. *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. ASTM Standards, vol.15, No.3, pp.1-13. 2011.
3. ASTM D 638. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. ASTM Standards, Vol. 15, No. 3, pp. 1-17. 2014.
4. ASTM D 790. *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. ASTM Standards, vol.08, No.1, pp.1-12. 2015.
5. ASYLUM RESEARCH, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<https://www.asylumresearch.com/News/News.shtml/>>
6. ÁVILA, A.F.; OLIVEIRA, A.M.; MUNHOZ, V.C.; MONTEIRO, E.C.; PEREIRA, G.C. Graphene-Carbon Nanotubes Hybrids for Composite Materials. In: *Proceedings of the 56th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*. Kissimmie, FL, DVD, AIAA. 2015.
7. ÁVILA, A.F.; YOSHIDA, M.I.; CARVALHO, M.G.R.; DIAS, E.C.; ÁVILA JR., J. An investigation on post-fire behavior of hybrid nanocomposites under bending loads. *Composites Part B*. Vol.41, No.5, pp.380-386. 2010.
8. BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2015. Acessado em 07 de outubro de 2015. Disponível em: <http://www.barracudacomposites.com.br/prod_resinas_epoxy.htm>
9. BETHUNE, D.S.; KIANG, C.H.; de VRIES, M.S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. v.363, p.605 – 607. 1993.
10. BLANTON, T.N.; MAJUMDAR, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. In: *Proceedings of the Denver X-ray Conference*. Denver, CO, USA. 2012.

11. BREUER, O.; SUNDARARAJ, U. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polymer Composites*. Vol. 25, No. 6. 2004.
12. BRUKER, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <www.bruker.com/pt/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir-routine-spectrometers/alpha/overview.html>
13. BYSTRZEJEWSKI, M., HUCZKO, A., LANGE, H., GEMMING, T., BÜCHNER, B., RÜMMELI, M.H. Dispersion and diameter separation of multi-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol.345, pp.138-142. 2010.
14. CALLISTER, Jr., W.D. *Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma abordagem integrada*. Segunda edição, LTC. Rio de Janeiro. 2006.
15. CANÇADO, L.G.; JORIO, A.; FERREIRA, E.H.M.; STAVALE, F.; ACHETE, C.A.; CAPAZ, R.B.; MOUTINHO, M.V.O.; LOMBARDO, A.; KULMALA, T.S.; FERRARI, A.C. Quantifying defects in graphene via Raman Spectroscopy at different excitation energies. *Nano Letters*. Vol.11, p.3190-3196. 2011.
16. CAO, A.; XU, C.; LIANG, J.; WU, D.; WEI, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. Vol.344, pp.13-17. 2001.
17. CAO, G.; LEE, Y. Z.; PENG, R.; LIU, Z.; RAJARAM, R.; CALDERON-COLON, X.; AN, L.; WANG, P.; PHAN, T.; SULTANA, S. A dynamic micro-CT scanner based on a carbon nanotube field emission X-ray source. *Physics in Medicine and Biology*. Vol.54, p. 2323–40. 2009.
18. CARVALHO, M.G.R. *Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos híbridos modificados com estruturas de grafeno*. 151p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.
19. CHAWLA, K.K. *Composite Materials – Science and Engineering*. 3rd edition, Springer. New York. 2011.
20. CHOUDHARY, V.; GUPTA, A. (2011). Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes - *Polymer Nanocomposites*. Dr. Siva Yellampalli (Ed.). Disponível em:

<<http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>>. Acesso 27 de abril de 2015.

21. CHUNG, D.D.L. *Composite Materials: Science and Applications*. 2nd edition, Springer-Verlag. London. 2009.
22. COOPER, D.R., D'ANJOU, B., GHATTAMANENI, N., HARACK, B., HILKE, M., HORTH, A., MAJLIS, N., MASSICOTTE, M., VANDSBURGER, L., WHITEWAY, E., Yu, V. Experimental Review of Graphene. *Condensed Matter Physics*. Vol.63, No.1, pp.1-56. 2012.
23. CUESTA, A.; DHAMELINCOURT, P.; LAUREYNS, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. Comparative performance of X-ray diffraction and Raman microprobe techniques for the study of carbon materials. *Journal of Materials Chemistry*. Vol.8, pp.2875-2879. 1998.
24. DAI, H.; HAFNER, J. H.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*. Vol.384, p.147–50. 1996.
25. DILLON, A. C.; JONES, K. M.; BEKKEDAHL, T. A.; KIANG, C. H.; BETHUNE, D. S.; HEBEN, M. J. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*. Vol.386, p.377–9. 1997.
26. DREMEL, 2016. Acessado em 12 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.dremeleurope.com/pt/pt/dremel%C2%AE4000-396-ocs-p/>>
27. DRESSELHAUS, M.S.; JORIO, A.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman Spectroscopy. *Nano Letters*. Vol.10, p.751-758. 2010.
28. EATEMADI, A.; DARAEE, H.; KARIMKHANLOO, H.; KOUHI, M.; ZARGHAMI, N.; AKBARZADEH, A.; ABASI, M.; HANIFEHPOUR, Y.; JOO, S. W. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale Research Letters*. 9:393. 2014.

29. ENGLERT, J.M.; VECERA, P.; KNIRSCH, K.C.; SHÄFER, R.A.; HAUKE, F.; HIRSCH, A. Scanning-Raman-Microscopy for the statistical analysis of covalently functionalized graphene. *ASC Nano*. Vol.7, No.6, p.5472-5482. 2013.
30. FEI, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://www.fei.com/products/sem/quanta-sem/>>
31. FORNOS MAGNU'S, 2016. Acessado em 12 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.fornosmagnus.com.br/?secao=produto&idproduto=90>>
32. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. *Nature Materials*. Vol.6, No.1, pp.183-191. 2007.
33. GEORGANTZINOS, S. K.; GIANNOPOULOS, G. I.; SPANOS, K.N.; ANIFANTIS, N.K. A Heterogeneous Discrete Approach of Interfacial Effects on Multi-Scale Modelling of Carbon Nanotube and Graphene Based Composites. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. Vol. 188. 2014.
34. GERALDO, V.; OLIVEIRA, S. Síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em escala piloto. Departamento de Física da UFMG. Laboratório de Nanomateriais. Relatório Técnico de atividades. 2012.
35. GUO, Z.; WANG, S.; WANG, G.; NIU, Z.; YANG, J.; WU, W. Effect of oxidation debris on spectroscopic and macroscopic properties of graphene oxide. *Carbon*. Vol.76, pp.203-211. 2014.
36. HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*. Vol. 9, p.868-871. 2010.
37. HORIBA, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/BRO-LabRAM_evol_-_feb2015-LR.pdf>
38. HUSSAIN, F.; HOJJATI, M.; OKAMOTO, M.; GORGA, R.E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*. Vol.40, No.17, pp.1511-1575. 2006.
39. IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. v. 363, p.603-605. 1993.

40. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. v.354, p.56-58, 1991.
41. JI, X.; CUI, L.; XU, Y.; LIU, J. Non-covalent interactions for synthesis of new graphene based composites. *Composites Science and Technology*. Vol.106, pp.25-31. 2015.
42. JORIO, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. *International Scholarly Research Network*. Vol.2012, p.1-16. 2012.
43. JU, L.; ZHANG, W.; WANG, X.; HU, J.; ZHANG, Y. Aggregation kinetics of SDBS-dispersed carbon nanotubes in different aqueous suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol.409, pp.159-166. 2012.
44. KAUL, A. B.; WONG, E. W.; EPP, L.; HUNT, B. D. Electromechanical carbon nanotube switches for high-frequency applications. *Nano Letters*. Vol.6, p.942-7. 2006.
45. KIM, Y. A.; FUJISAWA, K.; MURAMATSU, H.; HAYASHI, T.; ENDO, M.; FUJIMORI, T.; KANEKO, K.; TERRONES, M.; BEHREND, J.; ECKMANN, A.; CASIRAGHI, C.; NOVOSELOV, K. S.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. Raman Spectroscopy of boron-doped single-layer graphene. *ACS Nano*. Vol.6, p.6293-6300. 2012.
46. KONDORTECH, 2016. Acessado em 12 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://kondentech.com.br/cd4820.html>>
47. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*. Vol.57, p.1061-1105. 2012.
48. KUILA, T.; BHADRA, S.; YAO, D. KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*. Vol.35, p. 1350-1375. 2010.
49. LEE, C.; WEI, X.; KY SAR, J. W.; HONE, J. Measurements of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. Vol. 321, No.5887, pp.385-388. 2008.
50. LEE, S. H.; LEE, D. H.; LEE, W. J.; KIM, S. O. Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene. *Advanced Functional Materials*. Vol.21, pp.1338-1354. 2011.

51. LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. *Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia*. Primeira edição, Edgard Blücher. São Paulo. 2006.
52. LI, J.; LU, Y.; YE, Q.; CINKE, M.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. *Nano Letters*. Vol. 3, p.929–33. 2003.
53. MARINKOVIĆ, S. N. Carbon nanotubes. *Journal of the Serbian Chemical Society*. Vol.73, Iss 8-9, pp.891-913. 2008.
54. MARTINEZ, A.; FUSE, K.; YAMASHITA, S. Mechanical exfoliation of graphene for the passive mode-locking of fiber lasers. *Applied Physics Letters*. Vol. 99, pp.1-3. 2011.
55. MCCARTHY, M. A.; BYRNE, E. M.; O'BRIEN, N. P.; MURMU, T. Improved Mechanical Performance of CNTs and CNT Fibers in Nanocomposites Through Inter-Wall and Inter-Tube Coupling. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. Vol. 188. 2014.
56. MENDONÇA, P.T.R. *Materiais Compostos e Estruturas-sanduíche – Projeto e Análise*. Primeira edição, Barueri, SP, Brasil: Editora Manole. 632p. 2005.
57. NGUYEN, C. V.; CHAO, K.-J.; STEVENS, R. M. D.; DELZEIT, L.; CASSELL, A.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors. *Nanotechnology*. Vol.12, p.363–67. 2001.
58. NIKITIN, A.; LI, X.; ZHANG, Z.; OGASAWARA, H.; DAI, H.; NILSSON, A. Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C–H bonds. *Nano Letters*. Vol.8, p.162–7. 2007.
59. OHAUS, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://br.ohaus.com/brazil/pt/home/products/product-families/AR-BR.aspx>>
60. PANALYTICAL, 2015. Acessado em 17 de novembro de 2015. Disponível em: <<http://www.panalytical.com/Empyrean.htm/>>
61. PEREIRA, G.C. *Nanocompósitos híbridos modificados com nanotubos de carbono: Síntese e caracterização*. 173p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2013.

62. PHI, 2016. Acessado em 12 de janeiro de 2015. Disponível em: <<http://www.phitulip.com/Presses/Manual-Press.html>>
63. POLSCHIKOV, S.V.; NEDOREZOVA, P.M.; KLYAMKINA, A.N.; KOVALCHUK, A.A.; ALADYSHEV, A.M.; SHCHEGOLIKHIN, A.N.; SHEVCHENKO, V.G.; MURADYAN, V.E. Composite Materials of Graphene Nanoplatelets and Polypropylene, Prepared by In Situ Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.127, pp.904-911. 2013.
64. POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering*. R 43, p.61–102. 2004.
65. POTTS, J.R., DREYER, D.R., BIELAWSKI, C.W., RODNEY S.; RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. Vol.52, pp.5-25. 2011.
66. PU, N-W.; WANG, C-A.; LIU, Y-M.; SUNG, Y.; WANG, D-S.; GER, M-D. Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol.43, pp.140-146. 2012.
67. REBECCA, A. M.; BRENDAN, F. L.; GUNARANJAN, V.; PULICKEL, M. A.; JAN, P. S. Collagen–carbon nanotube composite materials as scaffolds in tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. vol. 74A, p.489–96. 2005.
68. REILLY, R. M. Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. *The Journal of Nuclear Medicine*. Vol. 48, No.7. 2007.
69. SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. [S.l.]: Imperial College Press, 2005. 259 p.
70. SAZONOVA, V.; YAISH, Y.; USTUNEL, H.; ROUNDY, D.; ARIAS, T.A.; MCEUEN, P.L. A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature*. Vol. 431, p.284–7. 2004.
71. SCARSELLI, M.; CASTRUCCI, P.; DE CRESCENZI, M. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol. 24, pp.1-36. 2012.

72. SHAH, P. H.; BATRA, R. C. Effect of Covalent Functionalization on Young's Modulus of a Single-Wall Carbon Nanotube. In: *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Tserpes, K. I.; Silvestre, N. (eds.). Springer Series in Materials Science. Vol. 188. 2014.
73. SIGMA ALDRICH, 2016. Acessado em 05 de janeiro de 2016. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/>>
74. SILVA NETO, A. *Desenvolvimento de um adesivo nanomodificado por grafeno*. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2011.
75. SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. Vol.58, pp.2127-2150. 2010.
76. SONG, S.H.; PARK, K.H.; KIM, B.H.; CHOI, Y.W.; JUN, G.H.; LEE, D.J.; KONG, B-S.; PAIK, K-W.; JEON, S. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization. *Advanced Materials*. Vol.25, pp.732-737. 2013.
77. SUVOROVA, Y.V.; ALEKSEEVA, S.I.; FRONYA, M.A.; VIKTOROVA, I.V. Investigations of physical and mechanical properties of polymeric nanocomposites (Review). *Inorganic Materials*. Vol.49, No.15, pp.1357-1368. 2013.
78. SZABÓ, A.; PERRI, C.; CSATÓ, A.; GIORDANO, G.; VUONO, D.; NAGY, J. B. Synthesis Methods of Carbon Nanotubes and Related Materials. *Materials*. Vol.3, p. 3092-3140. 2010.
79. TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, A.A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*. Vol.32, No.3, pp.809-817. 2009.
80. TKALYA, E.E.; GHISLANDI, M.; WITH, G., KONING, C.E. The use of surfactants for dispersing carbon nanotubes and graphene to make conductive nanocomposites. *Current opinion in Colloid & Interface Science*. Vol. 17, pp.225-232. 2012.
81. TSERPES, K. I.; SILVESTRE, N. (eds.). *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Springer Series in Materials Science. Vol. 188. 2014.

82. VAUTARD, F.; OZCAN, S.; PAULASKAS, F.; SPRUIELL, J.E.; MEYER, H.; LANCE, M.J. Influence of the carbon fiber surface microstructure on the surface chemistry generated by a thermo-chemical surface treatment. *Applied Surface Science*. Vol.261, pp.473-480. 2012.
83. VELMURUGAN, R.; MOHAN, T.P. Epoxy-Clay nanocomposites and hybrids: Synthesis and characterization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol.28, No.1, pp.17-37. 2009
84. WANG, H. Dispersing carbon nanotubes using surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. Vol.14, pp.364-371. 2009.
85. WANG, J. Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review. *Electroanalysis*. Vol.17, p.7-14. 2005.
86. WHITENER JR., K.E.; SHEEHAN, P.E. Graphene synthesis. *Diamond and Related Materials*. Vol. 46, pp.25-34. 2014.
87. WONG, H. -S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge University Press. 2011.
88. WUSIMAN, K.; JEONG, H.; TULUGAN, K.; AFRIANTO, H.; CHUNG, H. Thermal performance of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) in aqueous suspensions with surfactants SDBS and SDS. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Vol.41, pp.28-33. 2013.
89. YANG, C.; CHAN, P. High electromigration-resistant copper/carbon nanotube composite for interconnect application. *Presented at Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008*. IEEE International, 2008.
90. YUE, G. Z.; QIU, Q.; GAO, B.; CHENG, Y.; ZHANG, J.; SHIMODA, H.; CHANG, S.; LU, J. P.; ZHOU, O. Generation of continuous and pulsed diagnostic imaging x-ray radiation using a carbon-nanotube-based field-emission cathode. *Applied Physics Letters*. Vol.81, p.355-7. 2002.
91. ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Química Nova*. Vol. 30, No. 6, p.1469-1479. 2007.

92. ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS, J.R.; RUOFF, R.S.
Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*. Vol. 22, pp.3906-3924. 2010.

ANEXO A

A.1 Análise estatística dos ensaios de flexão

A.1.1 Rigidez à flexão

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	64,8682447	8,10853058	6,75188	8,70734E-6
Error	45	54,0418297	1,20092955		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	21,1712350	2,64640438	1,28643	0,27466
Error	45	92,5724998	2,05716666		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	28,35002				
Data2_2	28,06766	0,28236	-1,77845	2,34317	No
Data2_3	28,66213	-0,31212	-2,37292	1,74869	No
Data2_4	28,85665	-0,50663	-2,56744	1,55418	No
Data2_5	28,95527	-0,60525	-2,66606	1,45556	No
Data2_6	27,32678	1,02324	-1,03757	3,08405	No
Data2_7	30,27528	-1,92527	-3,98607	0,13554	No
Data2_8	28,06761	0,28241	-1,7784	2,34321	No
Data2_9	26,06793	2,28209	0,22128	4,3429	Yes

FIGURA 45 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 2 a 9.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	85,3853323	10,6731665	5,64904	5,62813E-5
Error	45	85,0220353	1,88937856		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	41,5778117	5,19722647	1,48412	0,18988
Error	45	157,584858	3,50188573		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	28,35002				
Data2_10	27,6395	0,71052	-1,87435	3,29538	No
Data2_11	25,12497	3,22505	0,64018	5,80991	Yes
Data2_12	28,60282	-0,25281	-2,83767	2,33206	No
Data2_13	27,01701	1,33301	-1,25186	3,91787	No
Data2_14	27,91901	0,431	-2,15386	3,01587	No
Data2_15	26,77571	1,57431	-1,01056	4,15918	No
Data2_16	25,37752	2,97249	0,38763	5,55736	Yes
Data2_17	28,76721	-0,41719	-3,00206	2,16768	No

FIGURA 46 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 10 a 17.

ANOVA					
Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	54,2287518	6,77859397	3,93938	0,00134
Error	45	77,4327708	1,72072824		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	49,8087770	6,22609713	2,03035	0,06413
Error	45	137,993247	3,06651659		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	28,35002				
Data2_18	27,46567	0,88434	-1,58246	3,35115	No
Data2_19	27,82261	0,5274	-1,9394	2,99421	No
Data2_20	28,55692	-0,2069	-2,67371	2,2599	No
Data2_21	26,18358	2,16643	-0,30037	4,63324	No
Data2_22	26,95813	1,39189	-1,07491	3,8587	No
Data2_23	29,03628	-0,68627	-3,15307	1,78054	No
Data2_24	25,89258	2,45743	-0,00937	4,92424	No
Data2_25	27,91793	0,43209	-2,03471	2,8989	No

FIGURA 47 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 18 a 25.

ANOVA					
Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	62,3511584	7,79389480	4,50018	4,55979E-4
Error	45	77,9358142	1,73190698		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	193,096250	24,1370313	2,44482	0,02739
Error	45	444,272440	9,87272090		

At the 0,05 level,
the population variations are significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	28,35002				
Data2_26	27,30192	1,04809	-1,42671	3,5229	No
Data2_27	25,54791	2,8021	0,3273	5,27691	Yes
Data2_28	27,22171	1,12831	-1,3465	3,60311	No
Data2_29	28,44114	-0,09112	-2,56592	2,38369	No
Data2_30	27,4598	0,89022	-1,58459	3,36502	No
Data2_31	25,46391	2,88611	0,4113	5,36091	Yes
Data2_32	26,49717	1,85284	-0,62196	4,32765	No
Data2_33	25,76717	2,58284	0,10804	5,05765	Yes

FIGURA 48 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 26 a 33.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	25,0009449	6,25023622	5,97584	0,00162
Error	25	26,1479250	1,04591700		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	3,23549389	0,808873473	0,71983	0,58647
Error	25	28,0926204	1,12370481		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	28,35002				
Data2_34	29,27333	-0,92332	-2,65741	0,81078	No
Data2_35	28,96667	-0,61665	-2,35075	1,11745	No
Data2_36	29,33333	-0,98332	-2,71741	0,75078	No
Data2_37	26,87167	1,47835	-0,25575	3,21245	No

FIGURA 49 - Teste ANOVA para rigidez à flexão comparando o branco com as amostras de 34 a 37.

A.1.2 Resistência à flexão

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	13485,6137	1685,70171	2,39283	0,03049
Error	45	31701,5517	704,478926		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	2792842,20	349105,275	1,01402	0,43934
Error	45	15492576,8	344279,484		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	516,23				
Data1_2	532,68	-16,45	-66,36287	33,46287	No
Data1_3	539,16667	-22,93667	-72,84953	26,9762	No
Data1_4	558,48167	-42,25167	-92,16453	7,6612	No
Data1_5	544,69167	-28,46167	-78,37453	21,4512	No
Data1_6	536,25667	-20,02667	-69,93953	29,8862	No
Data1_7	575,53667	-59,30667	-109,21953	-9,3938	Yes
Data1_8	535,945	-19,715	-69,62787	30,19787	No
Data1_9	538,06667	-21,83667	-71,74953	28,0762	No

FIGURA 50 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 2 a 9.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	37927,5699	4740,94624	6,08529	2,64703E-5
Error	45	35058,7156	779,082570		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	7725169,56	965646,195	1,80265	0,10163
Error	45	24105613,9	535680,310		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	516,23				
Data1_10	535,02833	-18,79833	-71,28757	33,6909	No
Data1_11	491,25167	24,97833	-27,5109	77,46757	No
Data1_12	520,205	-3,975	-56,46424	48,51424	No
Data1_13	536,53667	-20,30667	-72,7959	32,18257	No
Data1_14	538,16667	-21,93667	-74,4259	30,55257	No
Data1_15	490,08333	26,14667	-26,34257	78,6359	No
Data1_16	453,73667	62,49333	10,0041	114,98257	Yes
Data1_17	522,74	-6,51	-58,99924	45,97924	No

FIGURA 51 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 10 a 17.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	44270,6668	5533,83335	7,92923	1,36759E-6
Error	45	31405,6315	697,902922		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	4340234,51	542529,314	0,94176	0,49245
Error	45	25923649,7	576081,105		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	516,23				
Data1_18	528,69333	-12,46333	-62,1427	37,21603	No
Data1_19	572,20167	-55,97167	-105,65103	-6,2923	Yes
Data1_20	532,65	-16,42	-66,09936	33,25936	No
Data1_21	509,74667	6,48333	-43,19603	56,1627	No
Data1_22	459,82833	56,40167	6,7223	106,08103	Yes
Data1_23	501,05167	15,17833	-34,50103	64,8577	No
Data1_24	537,36833	-21,13833	-70,8177	28,54103	No
Data1_25	515,24833	0,98167	-48,6977	50,66103	No

FIGURA 52 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 18 a 25.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	26659,4007	3332,42508	2,91912	0,01034
Error	45	51371,3660	1141,58591		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	44589565,0	5573695,62	1,50592	0,18212
Error	45	166553625	3701191,66		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	516,23				
Data1_26	497,03	19,2	-44,33789	82,73789	No
Data1_27	505,96333	10,26667	-53,27123	73,80456	No
Data1_28	497,18667	19,04333	-44,49456	82,58123	No
Data1_29	510,42167	5,80833	-57,72956	69,34623	No
Data1_30	493,455	22,775	-40,76289	86,31289	No
Data1_31	481,685	34,545	-28,99289	98,08289	No
Data1_32	459,87167	56,35833	-7,17956	119,89623	No
Data1_33	445,34167	70,88833	7,35044	134,42623	Yes

FIGURA 53 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 26 a 33.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	14250,0610	3562,51526	5,73133	0,00205
Error	25	15539,6664	621,586657		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	1228905,59	307226,397	0,90492	0,47612
Error	25	8487678,27	339507,131		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	516,23				
Data1_34	556,37833	-40,14833	-82,42251	2,12585	No
Data1_35	553,88333	-37,65333	-79,92751	4,62085	No
Data1_36	553,44167	-37,21167	-79,48585	5,06251	No
Data1_37	505,17667	11,05333	-31,22085	53,32751	No

FIGURA 54 - Teste ANOVA para resistência à flexão comparando o branco com as amostras de 34 a 37.

A.2 Análise estatística dos ensaios de tração

A.2.2 Rigidez à tração

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	24,4971428	3,06214285	1,32391	0,25648
Error	45	104,002999	2,31295553		

At the 0,05 level,
the population means are not significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	975,983897	121,997987	1,48421	0,18985
Error	45	3698,87682	82,1972626		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	16,267				
Data2_2	16,40033	-0,13333	-2,99331	2,72664	No
Data2_3	15,82967	0,43733	-2,42264	3,29731	No
Data2_4	15,88517	0,38183	-2,47814	3,24181	No
Data2_5	16,72717	-0,46017	-3,32014	2,39981	No
Data2_6	15,88683	0,38017	-2,47981	3,24014	No
Data2_7	14,616	1,651	-1,20097	4,51097	No
Data2_8	14,70383	1,56317	-1,29681	4,42314	No
Data2_9	15,61683	0,65017	-2,20981	3,51014	No

FIGURA 55 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 2 a 9.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	12,3266123	1,54082653	5,10575	1,4847E-4
Error	45	13,5802283	0,301782852		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	1,68235926	0,210294908	1,87800	0,08735
Error	45	5,03901907	0,111978201		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	16,267				
Data2_10	15,40433	0,86267	-0,17039	1,89573	No
Data2_11	15,20283	1,06417	0,03111	2,09723	Yes
Data2_12	15,76883	0,49817	-0,53489	1,53123	No
Data2_13	16,06767	0,19933	-0,83373	1,23239	No
Data2_14	15,2615	1,0055	-0,02756	2,03856	No
Data2_15	16,42717	-0,16017	-1,19323	0,87289	No
Data2_16	15,00317	1,26383	0,23077	2,29689	Yes
Data2_17	15,92783	0,33917	-0,69389	1,37223	No

FIGURA 56 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 10 a 17.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	29,4054979	3,67568724	8,52581	5,63172E-7
Error	45	19,4006047	0,431124548		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	4,79920888	0,599901111	1,04106	0,42042
Error	45	25,9309351	0,576243002		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	16,267				
Data2_18	15,7005	0,5665	-0,66825	1,80125	No
Data2_19	16,074	0,193	-1,04175	1,42775	No
Data2_20	15,73267	0,53433	-0,70042	1,76909	No
Data2_21	15,49767	0,76933	-0,46542	2,00409	No
Data2_22	15,76283	0,50417	-0,73059	1,73092	No
Data2_23	16,52133	-0,25433	-1,40909	0,90042	No
Data2_24	17,17283	-0,90583	-2,14059	0,32892	No
Data2_25	17,0575	-1,5905	-2,82525	-0,35575	Yes

FIGURA 57 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 18 a 25.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	13,7462538	1,71828173	4,49590	4,59681E-4
Error	45	17,1984878	0,382188619		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	2,29353618	0,286692023	1,07169	0,39967
Error	45	12,0381763	0,267515030		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	16,267				
Data2_26	16,35	-0,003	-1,24557	1,07957	No
Data2_27	15,02033	1,24667	0,0041	2,40923	Yes
Data2_28	15,66617	0,60003	-0,56173	1,7634	No
Data2_29	15,92217	0,34483	-0,81773	1,5074	No
Data2_30	15,46667	0,80033	-0,36223	1,9629	No
Data2_31	16,525	-0,258	-1,42057	0,90457	No
Data2_32	16,2705	-0,0035	-1,16607	1,15907	No
Data2_33	16,623	-0,356	-1,51857	0,80657	No

FIGURA 58 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 26 a 33.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	22,9148143	5,72870358	4,22294	0,00952
Error	25	33,9142277	1,35656911		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	30,9364158	7,73410396	1,46413	0,24286
Error	25	132,059515	5,28238059		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data2_B	16,267				
Data2_34	16,95	-0,683	-2,6579	1,2919	No
Data2_35	17,74467	-1,47767	-3,45257	0,49723	No
Data2_36	18,0645	-1,7975	-3,7724	0,1774	No
Data2_37	15,73383	0,53317	-1,44173	2,50807	No

FIGURA 59 - Teste ANOVA para rigidez à tração comparando o branco com as amostras de 34 a 37.

A.2.2 Resistência à tração

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	13388663,4	1673582,92	1,03268	0,42623
Error	45	72928023,1	1620622,73		

At the 0,05 level,
the population means are not significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	7,86829860E14	9,83537325E13	1,56269	0,16322
Error	45	2,83223899E15	6,29386442E13		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	626,98833				
Data1_2	643,31	-16,32167	-2410,29596	2377,65262	No
Data1_3	630,21667	-3,22833	-2397,20262	2390,74596	No
Data1_4	604,15	22,83833	-2371,13596	2416,81262	No
Data1_5	2214,965	-1587,97667	-3981,95096	805,99762	No
Data1_6	631,44	-4,45167	-2398,42596	2389,52262	No
Data1_7	604,18	22,80833	-2371,16596	2416,78262	No
Data1_8	628,575	-1,58667	-2395,56096	2392,38762	No
Data1_9	689,955	-62,96667	-2456,94096	2331,00762	No

FIGURA 60 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 1 a 9.

ANOVA					
Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	27302,2292	3412,77865	3,06693	0,00765
Error	45	50074,4979	1112,76662		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	6117370,91	764671,364	0,38154	0,92489
Error	45	90187144,3	2004158,76		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	626,98833				
Data1_10	653,42333	-26,435	-89,16576	36,29576	No
Data1_11	651,595	-24,60667	-87,33743	38,1241	No
Data1_12	627,81667	-0,82833	-63,5591	61,90243	No
Data1_13	679,40333	-52,415	-115,14576	10,31576	No
Data1_14	637,93833	-10,95	-73,60076	51,70076	No
Data1_15	604,42833	-57,44	-120,17076	5,29076	No
Data1_16	620,63667	6,35167	-56,3791	69,08243	No
Data1_17	671,41	-44,42167	-107,15243	18,3091	No

FIGURA 61 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 1 a 9.

ANOVA					
Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	117187,964	14648,4954	12,20762	4,42624E-9
Error	45	53997,6314	1199,94736		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	7499660,07	937457,508	0,47125	0,86988
Error	45	89517816,6	1989284,81		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	626,98833				
Data1_18	656,11667	-29,12833	-94,27011	36,01345	No
Data1_19	695,19833	-68,21	-133,35178	-3,06822	Yes
Data1_20	644,91167	-17,92333	-83,06511	47,21845	No
Data1_21	635,315	-8,32667	-73,46845	56,81511	No
Data1_22	665,37667	-38,38833	-103,53011	26,75345	No
Data1_23	681,67333	-54,685	-119,82678	10,45678	No
Data1_24	741,97833	-114,99	-180,13178	-49,84822	Yes
Data1_25	772,91833	-145,93	-211,07178	-80,78822	Yes

FIGURA 62 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 18 a 25.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	31067,3833	3883,42291	3,75496	0,00192
Error	45	46539,5400	1034,21200		

At the 0,05 level,
the population means are significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	8	16368759,4	2046094,93	0,99908	0,45001
Error	45	92158733,0	2047971,84		

At the 0,05 level,
the population variations are not significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	626,98833				
Data1_26	639,71833	-12,73	-73,20603	47,74603	No
Data1_27	617,375	9,61333	-50,8627	70,08937	No
Data1_28	600,44333	-53,455	-113,93103	7,02103	No
Data1_29	603,50667	-56,51833	-116,99437	3,9577	No
Data1_30	634,77167	-7,78333	-68,25937	52,6927	No
Data1_31	677,64333	-50,655	-111,13103	9,82103	No
Data1_32	631,39167	-4,40333	-64,87937	56,0727	No
Data1_33	659,305	-32,31667	-92,7927	28,15937	No

FIGURA 63 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 26 a 33.

ANOVA

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	5871,95783	1467,98946	2,20507	0,09749
Error	25	16643,3170	665,732679		

At the 0,05 level,
the population means are not significantly different.

Levene's Test for Equal Variance

Source	DoF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	P Value
Model	4	6924920,74	1731230,18	3,28084	0,02716
Error	25	13191965,8	527670,633		

At the 0,05 level,
the population variations are significantly different.

Means Comparison using Tukey Test

Dataset	Mean	Difference between Means	Simultaneous Confidence Intervals Lower Limit	Upper Limit	Significant at 0,05 Level
Data1_B	626,98833				
Data1_34	613,99167	12,99667	-30,75295	56,74629	No
Data1_35	619,91833	7,07	-36,67962	50,81962	No
Data1_36	640,27	-13,28167	-57,03129	30,46795	No
Data1_37	598,02333	28,965	-14,78462	72,71462	No

FIGURA 64 - Teste ANOVA para resistência à tração comparando o branco com as amostras de 34 a 37.