

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de  
Minas

Dissertação de Mestrado

**Modificação da interface de compósitos de  
polipropileno com fibras de vidro pela técnica  
*Layer-by-Layer***

Autora: Luísa Sá Vitorino  
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Março/2016

Luísa Sá Vitorino

**Modificação da interface de compósitos de  
polipropileno com fibras de vidro pela técnica  
*Layer-by-Layer***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia

2016

*Dedico este trabalho aos meus pais Ângela e Márcio.*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais Ângela e Márcio pelo exemplo prestado: amigos, professores, sempre presentes, e por terem me proporcionado tudo que foi necessário para que eu conseguisse alcançar essa conquista.

Ao Marko, pelo amor e apoio constante.

A Patrícia e Dineu que, além de família, são grandes amigos, por sempre me animarem nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Rodrigo Lambert Oréfice, por me guiar durante o Mestrado com sabedoria e entusiasmo, e por confiar em meu trabalho.

À Prof. Dra. Sylvia Dantas (Sica), pelas análises de Espectroscopia Raman, assim como à Patrícia Azevedo, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura no Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG.

A todos os colegas do LEPCOM pela colaboração e agradável companhia no Laboratório, em especial à Sara, pelo companheirismo, e a Anderson, Camila e Túlio pelas contribuições técnicas.

À Ana Eliza, pelas análises de termogravimetria e ajuda nos procedimentos experimentais.

Ao colega e aluno de Doutorado do PPGEM, Breno, pelo auxílio prestado no Laboratório de Biomateriais.

Aos funcionários da FCA *Fiat Chrysler Automobiles* Lucas Vilano e Alexander Assenção, pela realização dos ensaios mecânicos, e ao Felipe Dias, pela disponibilidade em ajudar.

Ao setor de Engenharia Body da FCA *Fiat Chrysler Automobiles*, por possibilitar a realização deste trabalho de Mestrado, e ao Flávio Vidal, pelo incentivo.

A minhas eternas amigas de infância e amigos do Santo Agostinho, por me acompanharem e me apoiarem em todos os momentos.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, pelos equipamentos, análises e suporte técnico envolvendo os experimentos de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A CAPES, CNPq, FAPEMIG e INCT por todas as instalações, equipamentos e suporte financeiro, necessários à realização de meu trabalho de Mestrado.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Objetivo geral .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Objetivos específicos.....</b>	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1. Compósitos termoplásticos com fibra de vidro.....</b>	<b>5</b>
3.1.1. Configuração do reforço .....	7
3.1.2. Fibras de vidro .....	9
3.1.3. Tratamento tradicional de fibras de vidro.....	10
3.1.4. Recobrimentos nanométricos em fibras de vidro .....	12
<b>3.2. Filmes automontados por meio da técnica <i>Layer-by-Layer</i>.....</b>	<b>17</b>
3.2.1. A técnica <i>Layer-by-Layer</i> na melhoria de propriedades mecânicas .....	20
3.2.2. A técnica <i>Layer-by-Layer</i> com nanopartículas inorgânicas: outros interesses.....	24
<b>3.3. Nanotubos de carbono.....</b>	<b>26</b>
3.3.1. Estrutura e propriedades.....	26
3.3.2. Baixa solubilidade e técnicas de dispersão.....	29
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Materiais.....</b>	<b>35</b>
4.1.1. PDDA.....	35
4.1.2. PSS.....	35
4.1.3. Nanotubos de carbono.....	36
4.1.4. Fase reforço: fibras de vidro.....	37
4.1.5. Fase matriz: polipropileno.....	37
<b>4.2. Métodos.....</b>	<b>37</b>
4.2.1. Caracterização dos materiais.....	37
4.2.1.1. PDDA.....	37

4.2.1.2. PSS.....	38
4.2.1.3. Nanotubos de carbono funcionalizados .....	38
4.2.2. Preparação da suspensão NTC-COOH/PSS.....	39
4.2.3. Preparação do tecido de fibra de vidro .....	40
4.2.4. Modificação das fibras de vidro pelo método <i>Layer-by-Layer</i> .....	40
4.2.5. Caracterização das fibras de vidro.....	42
4.2.5.1. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	42
4.2.5.2. <i>Análise Termogravimétrica</i> .....	43
4.2.5.3. <i>Espectroscopia Raman</i> .....	43
4.2.6. Fabricação do compósito bidirecional.....	43
4.2.7. Caracterização dos compósitos.....	45
4.2.7.1. <i>Propriedades térmicas</i> .....	45
4.2.7.2. <i>Densidade aparente</i> .....	46
4.2.7.3. <i>Teor dos constituintes</i> .....	46
4.2.7.4. <i>Morfologia da fratura</i> .....	47
4.2.7.5. <i>Caracterização mecânica</i> .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO. ....</b>	<b>48</b>
<b>5.1. Caracterização dos materiais .....</b>	<b>48</b>
5.1.1. Caracterização do PDDA.....	48
5.1.2. Caracterização do PSS .....	49
5.1.3. Caracterização dos nanotubos de carbono funcionalizados.....	50
<b>5.2. Dispersão NTC-COOH/PSS.....</b>	<b>52</b>
<b>5.3. Preparação das fibras de vidro comerciais.....</b>	<b>54</b>
<b>5.4. Modificação de fibras de vidro pela técnica LbL.....</b>	<b>56</b>
5.4.1. Parâmetros da deposição LbL.....	56
5.4.1.1. <i>Concentração dos constituintes</i> .....	56
5.4.1.2. <i>Tempo de imersão</i> .....	58
5.4.1.3. <i>Número de camadas</i> .....	58
5.4.2. Procedimento LbL.....	59

<b>5.5. Caracterização das fibras de vidro.....</b>	<b>60</b>
5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5.5.2. Análise Termogravimétrica.....	64
5.5.3. Análise por Espectroscopia Raman.....	66
<b>5.6. Fabricação do compósito bidirecional.....</b>	<b>67</b>
<b>5.7. Caracterização dos compósitos.....</b>	<b>68</b>
5.7.1. Propriedades térmicas.....	68
5.7.2. Densidade aparente.....	69
5.7.3. Teor dos constituintes.....	70
5.7.4. Morfologia da fratura.....	71
5.7.5. Caracterização mecânica.....	73
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>79</b>
<b>7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....</b>	<b>80</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>
<b>DADOS BIOGRÁFICOS DA AUTORA.....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema da montagem multicamadas pela adsorção consecutiva de polieletrólitos aniônicos (A) e catiônicos (B) .....	3
Figura 3.1 - Eficácia do reforço em relação a diferentes configurações da fibra de vidro em um compósito.....	8
Figura 3.2 - Representação esquemática do revestimento de óxido de grafeno (OG) sobre fibra de vidro (FV) via automontagem eletrostática. ....	15
Figura 3.3 - Representação esquemática da técnica LbL.....	18
Figura 3.4 - Curvas de tensão versus deformação para PVA puro e para filmes LbL com 50, 150 e 200 bicamadas .....	22
Figura 3.5 - Folha de grafeno enrolada para formar um nanotubo de carbono de camada simples .....	27
Figura 3.6 - a) Imagem MEV de um aglomerado de NTCs camada única; b) Imagem MET da seção transversal de um aglomerado de NTCs camada única .....	29
Figura 3.7 - Mecanismo de isolamento de um nanotubo de carbono de seu aglomerado, obtido por meio de surfactante e ultrassom .....	30
Figura 3.8 - Representação de diferentes mecanismos propostos para dispersão de NTCs com o uso de surfactantes .....	31
Figura 3.9 - Imagem MEV de um filme LBL (NTC-PSS/PVA) <sub>50</sub> com nanotubos de carbono uniformemente dispersos .....	32
Figura 4.1 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental. ....	34
Figura 4.2 - Fórmula molecular do PDDA. ....	35
Figura 4.3 - Fórmula molecular do PSS. ....	36
Figura 4.4 - Tecido de fibras de vidro bidirecionais.....	37
Figura 4.5 - Representação do procedimento <i>Layer-by-Layer</i> realizado.....	41
Figura 4.6 - Gráfico da pressão aplicada <i>versus</i> tempo de experimento para prensagem dos filmes de polipropileno a 220°C.....	44

Figura 4.7 - Gráfico da pressão aplicada <i>versus</i> tempo de experimento para prensagem dos compósitos de polipropileno e fibras de vidro a 210°C. ....	45
Figura 5.1 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para o PDDA. ....	48
Figura 5.2 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para o PSS. ....	50
Figura 5.3 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para os NTC-COOH adquiridos ...	51
Figura 5.4 - Espectro FTIR para NTC-COOH. ....	52
Figura 5.5 - Estado de dispersão da amostra em função do tempo. ....	53
Figura 5.6 - NTC-COOH em água. ....	53
Figura 5.7 - Representação da adsorção do NaDDBS na superfície de um NTC. O NaDDBS é um agente de dispersão eficaz devido à presença de anéis de benzeno. ....	54
Figura 5.8 - Imagem MEV da fibra de vidro comercial adquirida. ....	55
Figura 5.9 - Imagem MEV da fibra de vidro sem tratamento. ....	56
Figura 5.10 - a) solução aquosa 2% m/m de PDDA; b) solução aquosa 2% m/m de PSS; c) suspensão 0,30 mg.mL <sup>-1</sup> de NTC-COOH em PSS 2% m/m após aplicação de ultrassom. ....	57
Figura 5.11 - Imagem MEV para: a,b) FV-5BL; c,d) FV-20BL; e,f) FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub> . ....	61
Figura 5.12 - Imagem MEV para seção transversal: a) FV-5BL; b) FV-20BL; c) FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub> . ....	62
Figura 5.13 - Imagens MEV-FEG FIB da ablação e seção transversal: a,b) FV-5BL; c,d) FV-20BL; e,f) FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub> . ....	63
Figura 5.14 - Curvas TG para FV comercial, FV sem tratamento, FV-5BL, FV-20BL e FV-(PDDA-PSS) <sub>20</sub> . ....	65
Figura 5.15 - Espectros Raman para NTC-COOH e FV-20BL. ....	66
Figura 5.16 - Compósitos: a) PP-FV sem tratamento; b) PP-FV-5BL; c) PP-FV-20BL; d) PP-FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub> . ....	67
Figura 5.17 - Curva DSC de aquecimento para os compósitos. ....	69

Figura 5.18 - Imagens MEV da fratura dos compósitos: a) PP-FV-sem tratamento; b) PP-FV-5BL; c) PP-FV-20BL; d) PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>. ..... 72

Figura 5.19 - Imagem MEV para FV-20BL após a fratura do compósito. O recobrimento LbL se manteve intacto. .... 73

Figura 5.20 - Curvas tensão-deformação para os diferentes compósitos fabricados..... 74

**LISTA DE TABELAS**

Tabela III.1 - Propriedades de fibras de vidro tipo E.....	10
Tabela III.2 - Composição química de fibras de vidro tipo E.....	10
Tabela III.3 - Composição típica de um tratamento comercial de fibras de vidro .....	11
Tabela V.1 - Dados da decomposição térmica do PDDA obtidos a partir da curva TG	49
Tabela V.2 - Dados da decomposição térmica do PSS obtidos a partir da curva TG.....	50
Tabela V.3 - Dados da decomposição térmica do NTC-COOH em ar obtidos a partir da curva TG. ....	51
Tabela V.4 - Propriedades térmicas relevantes para os compósitos. ....	69
Tabela V.5 - Densidade aparente para os compósitos de fibra de vidro.....	70
Tabela V.6 - Fração mássica de fibras de vidro nos compósitos PP-FV.....	70
Tabela V.7 - Fração mássica de polipropileno nos compósitos PP-FV.....	71
Tabela V.8 - Teor de vazios nos compósitos PP-FV. ....	71
Tabela V.9 - Módulo de Elasticidade na Flexão para os compósitos bidirecionais. ....	74
Tabela V.10 - Resistência à flexão para os compósitos bidirecionais.....	74

## LISTA DE NOTAÇÕES

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BL: *bilayers*

COOH: grupo carboxílico

CtTe: telureto de cádmio

DI: deionizada

DP: desvio-padrão

DTG: *Derivative Thermogravimetry*

FTIR: Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

FV: fibra de vidro

GA: glutaraldeído

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ácido sulfúrico

HNO<sub>3</sub>: ácido nítrico

ILSS: *interlaminar shear strenght* (resistência ao cisalhamento interlaminar)

LbL: *Layer-by-Layer*

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

M<sub>m</sub>: massa molar

MTM: argila montmorilonita

NaDDBS: dodecilbenzenossulfonato de sódio

NaOH: hidróxido de sódio

NFG: nanofolha de grafite

NP: nanopartícula

NTC: nanotubo de carbono

OG: óxido de grafeno

OGR: óxido de grafeno reduzido

OH: grupo hidroxila

PAH: hidrocloreto de polialilamina

PDDA: cloreto de poli(dialil dimetil amônio)

PEI: polietilenoimina

PP: polipropileno

PSS: poli(4-estireno sulfonato de sódio)

PVA: poli(álcool vinílico)

SAE: *Society of Automotive Engineers*

SiO<sub>2</sub>: dióxido de silício

SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: grupo sulfonato

TGA: análise termogravimétrica

TiO<sub>2</sub>: dióxido de titânio

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais

## RESUMO

As propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro são fortemente relacionadas ao desempenho da interface entre as fibras e as matrizes poliméricas. Muitos tratamentos interfaciais têm sido desenvolvidos e utilizados para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos. Entretanto, o objetivo desses tratamentos é geralmente limitado a aumentar a adesão interfacial. Neste trabalho, a técnica *Layer-by-Layer* foi introduzida para construir uma nova interface em compósitos poliméricos que pode apresentar múltiplas funções, como melhorar a rigidez e tenacidade, mas também encapsular componentes ativos especiais. A técnica LbL foi utilizada para modificar a superfície de fibras de vidro (FVs) que foram posteriormente incorporadas em uma matriz de polipropileno. Diferentes números de bicamadas de cloreto de poli(dialil dimetil amônio) (PDDA) e poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) foram depositadas na superfície de um tecido de fibras de vidro bidirecional ( $0^\circ/90^\circ$ ). Além disso, nanotubos de carbono foram incorporados nas camadas depositadas para testar a hipótese de que a técnica LbL pode permitir a incorporação de nanocomponentes ativos, potencialmente úteis em melhorar a rigidez, as propriedades térmicas e a condutividade elétrica na interface de compósitos poliméricos. Os compósitos de polipropileno contendo as FVs modificadas foram preparados por moldagem à compressão. Análise termogravimétrica e imagens MEV provaram que multicamadas de polímeros podem ser depositadas em FVs por meio da técnica LbL. Resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram que nanotubos de carbono foram incorporados com sucesso nas superfícies modificadas das FVs. Ensaios mecânicos revelaram que os compósitos com as fibras modificadas apresentaram um aumento no Módulo de Flexão, alcançando maiores valores após a deposição de 20 bicamadas. Os resultados gerais deste trabalho provaram a hipótese de que a técnica LbL pode ser utilizada para construir interfaces em compósitos poliméricos com diferentes estruturas e composições. Essas interfaces projetadas podem desempenhar diferentes tarefas, como aumentar a rigidez de compósitos e encapsular nanocomponentes ativos, dentre outras. A técnica LbL pode permitir uma nova maneira de melhorar ou introduzir propriedades específicas em fibras de vidro, que os tratamentos químicos tradicionais não conseguem atingir.

**Palavras-chave:** *Layer-by-Layer*, fibras de vidro, compósitos, interface, nanotubos de carbono.

## ABSTRACT

The properties of glass fiber-reinforced polymer composites are closely related to the performance of the interface between fibers and polymer matrices. Many interfacial treatments have been developed and used to improve the mechanical properties of the composites. However, the goal of these treatments is usually limited to enhance interfacial adhesion. In the present work, the Layer-by-Layer (LbL) technique was introduced to build a novel interface in polymer composites that could have multiple functions, such as to improve the stiffness and toughness, but also to encapsulate special active components. The LbL technique was used to modify the surface of glass fibers (GFs) that were further incorporated into a polypropylene matrix. Different numbers of bilayers of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) were deposited on the surface of woven glass fibers (0°/90°). Moreover, carbon nanotubes were also incorporated within the deposited layers to test the hypothesis that the LbL technique could allow the incorporation of active nanocomponents potentially useful to improve stiffness, thermal properties and electrical conductivity in the interface of polymer composites. Polypropylene composites containing the modified GFs were prepared by compression molding. Thermogravimetric analysis and SEM images proved that multilayers of polymers could be deposited on GFs by the LbL technique. Results obtained from Raman spectroscopy showed that the carbon nanotubes were successfully incorporated within the modified surfaces of GFs. Mechanical tests revealed that composites with modified fibers display an increase in Flexural Modulus, reaching higher values after deposition of 20 bilayers. The overall results of this work proved the hypothesis that the LbL technique can be used to construct interfaces in polymer composites with different structures and compositions. These designed interfaces can perform many different tasks, such as to improve the stiffness of composites and to encapsulate active nanocomponents, among others. LbL technique could provide a new way to improve or create specific properties on GFs which traditional sizing doesn't reach.

**Keywords:** *Layer-by-Layer*, glass fibers, composites, interface, carbon nanotubes.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos reforçados com partículas/fibras encontram-se entre os mais importantes materiais para redução de peso em aplicações atuais de engenharia, devido a sua elevada rigidez e resistência específica. As fibras de vidro (FVs) têm desempenhado um papel importante como reforço nesses compósitos, conferindo estabilidade dimensional e melhoria das propriedades mecânicas (MA *et al.*, 2013). A indústria automotiva, em especial, está cada vez mais utilizando plásticos reforçados com fibra de vidro como tentativa de reduzir o peso do veículo e aumentar a eficiência energética na utilização dos combustíveis (CALLISTER, 2001). Componentes metálicos estruturais, muitas vezes sujeitos a elevadas tensões, têm sido substituídos com sucesso por compósitos termoplásticos com fibras de vidro, que apresentam menor densidade.

Assim como a indústria de transportes, outros setores empregam aplicações modernas de compósitos termoplásticos com fibras de vidro, tais como a engenharia civil, a indústria aeroespacial e a de defesa. As FVs nessas aplicações são geralmente utilizadas em percentuais de até 60%, visto que o compósito resultante apresenta uma elevada relação desempenho/custo. Outras razões importantes de se optar por esses compósitos são: a capacidade de processamento em grandes volumes, a possibilidade de reciclagem e a maior confiabilidade na reprodução das peças (FREIRE *et al.*, 1994).

Quando FVs são incorporadas em uma matriz polimérica, as propriedades da interface fibra-matriz controlam, em grande parte, o desempenho do compósito. Uma boa adesão interfacial garante uma transferência eficiente de carga da matriz para o reforço, reduzindo concentrações de tensão e colaborando para um aumento das propriedades mecânicas (GODARA *et al.*, 2010; MEINERS *et al.*, 2012).

É conhecido que a adesão interfacial entre polímeros e fibra de vidro tende a ser fraca devido à baixa molhabilidade e adsorção (CHEN *et al.*, 2014). Assim, muitos tratamentos têm sido estudados e empregados ao longo dos anos para aumentar a adesão da interface entre os componentes de compósitos poliméricos, incluindo a utilização de agentes de acoplamento de silano, *graft* polimérico, aplicação de plasma e tratamentos corona (ETCHEVERRY; BARBOSA, 2012; MEINERS *et al.*, 2012; ZINCK *et al.*, 1999). Tais tratamentos são frequentemente bem-sucedidos em melhorar a adesão entre as fibras de vidro e a matriz; entretanto, raramente fornecem novas funcionalidades para a interface. A ideia principal deste trabalho é valer-se da presença inerente da interface em compósitos poliméricos para utilizar a interface como um componente ativo do sistema, ou seja, capaz de realizar múltiplas funções, tais como: aumentar a tenacidade e rigidez, encapsular nanocomponentes, melhorar as propriedades térmicas e elétricas, dentre outras.

Uma nova abordagem na modificação da superfície de fibras de vidro foi introduzida neste trabalho por meio da técnica de montagem *Layer-by-Layer* (LbL). Essa técnica de modificação de superfícies vem se destacando nos últimos anos e utiliza as interações entre diferentes materiais estáveis em solução aquosa na construção de filmes finos e recobrimentos. Tais interações podem ser eletrostáticas, do tipo doador-receptor, ligações de hidrogênio, ligações covalentes, entre outras. Mergulhando-se um substrato alternadamente em soluções catiônica e aniônica, duas camadas opostamente carregadas são ligadas para formar uma bicamada. Bicamadas podem então ser depositadas até a quantidade de interesse (YANG *et al.*, 2010). A Figura 1.1 apresenta o esquema de uma montagem LbL pela adsorção consecutiva de polieletrólitos de cargas opostas.

A versatilidade da montagem por bicamadas tem impulsionado a aplicação de nanocompósitos gerados por LbL. Além da possibilidade de utilização de uma variedade de espécies na montagem, como nanopartículas e polímeros, uma grande vantagem dessa técnica frente a outras é a capacidade de mesclar características de cada tipo de material e assim introduzir novas funções. No caso de um compósito polimérico, interações específicas podem ser criadas de acordo com as propriedades de seus componentes. Outras vantagens importantes da montagem por LbL são o controle da

espessura em nanoescala e o uso econômico dos materiais (LIN; RENNECKAR, 2011; SRIVASTAVA; KOTOV, 2008).

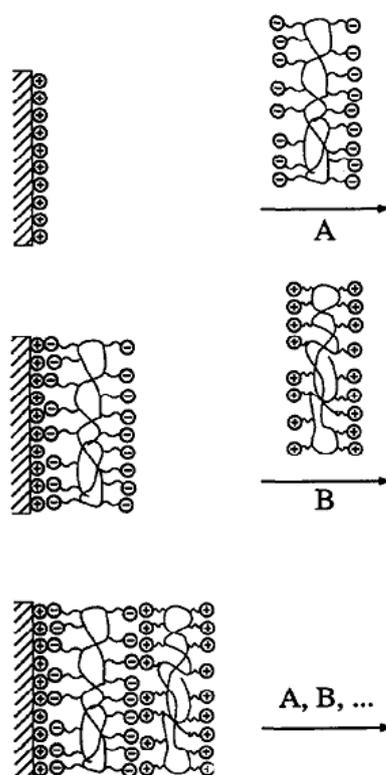


Figura 1.1 - Esquema da montagem multicamadas pela adsorção consecutiva de polieletrólitos aniônicos (A) e catiônicos (B) (DECHER *et al.*, 1994).

Neste trabalho, a hipótese de que a técnica LbL pode ser utilizada na construção de interfaces diferenciadas em compósitos poliméricos foi testada. A superfície de tecidos de fibras de vidro foi modificada por meio da deposição de multicamadas de cloreto de poli(dialil dimetil amônio) (PDDA) e poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PSS). As fibras modificadas foram então adicionadas em uma matriz de polipropileno. Também foi estudada a hipótese de que nanocomponentes (nanotubos de carbono) podem ser incorporados nas camadas depositadas via LbL. Nanotubos de carbono podem ser úteis em introduzir novas funcionalidades, como melhorar as propriedades térmicas e elétricas, além de aumentar a rigidez em compósitos (GAO *et al.*, 2008; SIDDIQUI *et al.*, 2009).

# CAPÍTULO 2

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral introduzir a técnica *Layer-by-Layer* na modificação de fibras de vidro e avaliar o efeito dessa modificação nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz polipropileno, fabricados por moldagem à compressão.

### 2.2. Objetivos específicos

- a. Modificar fibras de vidro por meio da técnica *Layer-by-Layer*.
- b. Caracterizar as fibras de vidro modificadas.
- c. Fabricar compósitos de polipropileno homopolímero com fibras de vidro modificadas e com fibras de vidro sem tratamento, por moldagem à compressão.
- d. Estudar qualitativamente a adesão da interface entre fibra de vidro e matriz por meio da análise da morfologia da fratura, com auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura.
- e. Estudar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos por meio de Ensaio de Flexão.
- f. Estudar a influência do número de camadas depositadas pela técnica *Layer-by-Layer* nas propriedades mecânicas dos compósitos finais.

## CAPÍTULO 3

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos e estudos abrangendo: compósitos termoplásticos com fibras de vidro, tratamentos tradicionais em fibras de vidro e novos revestimentos nanocompósitos, o método LbL como alternativa na construção de tais revestimentos e a aplicação de nanotubos de carbono.

#### 3.1. Compósitos termoplásticos com fibra de vidro

Compósitos poliméricos com fibras de vidro têm sido vastamente utilizados em aplicações estruturais de Engenharia, em substituição a materiais metálicos, por possibilitarem redução de custo e redução de peso (NODA *et al.*, 2001). Termoplásticos reforçados com fibra de vidro têm crescido a uma taxa de 15% a 20% por ano, em grande parte alimentada por aplicações automotivas. Duas razões para a utilização desses compósitos são sua reciclabilidade e a compatibilidade com o processo de moldagem por injeção, que traz viabilidade e integração de funções (HARPER, 2006). Outro fator importante é a possibilidade de redução de peso do veículo como maneira de reduzir o consumo de combustíveis. No cenário atual brasileiro, o Programa de Incentivo à Inovação Tecnológica e Adensamento da Cadeia Produtiva de Veículos Automotores, o Inovar-Auto, incentiva as empresas automotivas a assumir compromissos de eficiência energética em seus veículos em troca de incentivos fiscais (MIDIC, 2014).

O vidro, em sua configuração de fibra, é popular como material de reforço por diversos motivos. É facilmente transformado em fibras de alta resistência a partir de seu estado fundido; é comercialmente disponível e pode ser utilizado em plásticos reforçados de maneira econômica utilizando uma série de técnicas de fabricação de compósitos e peças; produz compósitos poliméricos de alta resistência específica e, quando incorporado em plásticos, possui boa inércia química, o que torna o compósito útil em

uma variedade de ambientes corrosivos (CALLISTER, 2001). Outra série de características favoráveis faz com que se opte pelas fibras de vidro como agente de reforço, sendo citadas: boa resistência ao impacto, baixa absorção de água, baixo coeficiente de dilatação térmica, baixo custo e incombustibilidade (JAIGOBIND *et al.*, 2007).

Polímeros reforçados com fibra de vidro não possuem a resistência necessária para algumas aplicações, como por exemplo, componentes estruturais de aeronaves e pontes, mas são cada vez mais utilizados em componentes automotivos de alto desempenho. A maioria desses compósitos pode trabalhar em temperatura de serviço máxima de 200°C; a temperaturas maiores, o polímero começa a escoar ou deteriorar. Temperaturas de serviço podem ser estendidas a aproximadamente 300°C utilizando fibras de sílica de alta pureza e polímeros de alta temperatura (CALLISTER, 2001).

Compósitos de matriz polimérica reforçados por fibra de vidro consistem em fibras rígidas e resistentes em uma matriz relativamente fraca. As fibras de vidro determinam então muitas das propriedades mecânicas do compósito final, que pode apresentar alta resistência e elevado Módulo de Elasticidade. O propósito da matriz polimérica, fraca e deformável, é transferir as tensões para a fibra, resistente e rígida. Sendo assim, uma boa adesão entre matriz e fibra é essencial (MEINERS *et al.*, 2012).

Em geral, a adesão interfacial entre polímero e fibra de vidro é fraca devido à baixa molhabilidade e adsorção (CHEN *et al.*, 2014). A ausência de adesão entre a fibra e a matriz levará a baixa resistência e, se a ligação química entre as fases não é forte, agentes externos, como a água, podem migrar para a interface e destruir a adesão inicial, causando perda de propriedades mecânicas. Valores de tensão e alongamento máximos na fratura à compressão, as propriedades de impacto, tenacidade, resistência à fadiga e a expectativa de vida do compósito são especialmente sensíveis à estabilidade e resistência da interface (DIBENEDETTO, 1985; GODARA *et al.*, 2010).

A habilidade da interface em transferir as tensões será limitada pela adesão da interface fibra-matriz, pela resistência ao cisalhamento da matriz ou ainda pela capacidade da

fibra de suportar a carga. Na avaliação do desempenho do compósito é necessário identificar o elo mais fraco do sistema e determinar o mecanismo de fratura (DIBENEDETTO, 1985).

Devido à necessidade de transferência de tensões da matriz para o reforço, a fase de reforço deve apresentar uma elevada proporção comprimento/diâmetro. Entretanto, fibras de vidro são materiais suscetíveis à quebra e deterioração de propriedades, devido aos danos em sua superfície ocorridos em seu processamento e na fabricação de compósitos (DIBENEDETTO, 1985). Uma de suas desvantagens é que podem ocasionar um efeito abrasivo nos equipamentos de processamento, principalmente em elevados teores de carregamento.

### **3.1.1. Configuração do reforço**

O desempenho de um compósito reforçado com fibras de vidro é dependente da composição, comprimento e orientação das fibras, bem como das propriedades da matriz. O arranjo das fibras no compósito, sua distribuição e concentração também influenciam a resistência do compósito final (VENTURA, 2009).

As fibras de vidro apresentam-se em diversas configurações em compósitos, podendo ser classificadas como descontínuas ou contínuas. Fibras de vidro picadas caracterizam o primeiro caso, sendo geralmente utilizadas quando as tensões aplicadas são multidirecionais. Fibras picadas permitem produzir componentes nas mais diversas geometrias por moldagem por injeção ou outros processos, o que as torna a forma de reforço mais frequente, com custos consideravelmente menores que as fibras contínuas. Apesar de poderem se apresentar em distribuição aleatória ou orientada, compósitos com fibras descontínuas possuem uma resistência muito baixa quando comparados aqueles de fibras contínuas e alinhadas (VENTURA, 2009).

Fibras de vidro denominadas contínuas podem ser unidirecionais, bidirecionais ou multidirecionais, gerando padrões de entrelaçamento diferentes em tecidos ou mantas.

Em um tecido unidirecional, as fibras são arranjadas de maneira que aproximadamente 95% se apresentem na direção  $0^\circ$ . A maior eficácia do reforço acontece nesse caso, quando as fibras estão aplicadas no mesmo sentido da força. Entretanto, na direção perpendicular, a eficácia é reduzida e as propriedades se tornam condicionadas pela matriz. Já em um tecido plano bidirecional, as fibras se encontram igualmente distribuídas nas direções  $0^\circ$  e  $90^\circ$  (SILVA, 2014; VENTURA, 2009).

A Figura 3.1 ordena a eficácia de reforço em relação às diferentes configurações da fibra de vidro em um compósito, que são: a) fibras picadas com distribuição aleatória; b) fibras picadas alinhadas; c) fibras contínuas: tecido bidirecional; d) fibras contínuas: tecido unidirecional.

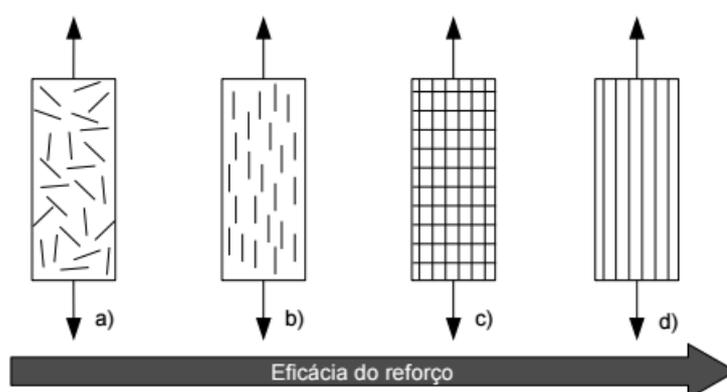


Figura 3.1 - Eficácia do reforço em relação a diferentes configurações da fibra de vidro em um compósito (RIUL, 2009).

Os tecidos ou mantas de fibra de vidro (fibras contínuas) apresentam baixo custo e fácil manuseio, além de se adaptarem bem a configurações estruturais nas quais há curvatura. Na maioria dos compósitos de fibras contínuas, as fibras estão distribuídas em planos perpendiculares à espessura da peça (SILVA, 2014).

### 3.1.2. Fibras de vidro

Fibras de vidro são geralmente produzidas pela fiação em alta velocidade (até 25m/s) de um fundido formado em um forno refratário a 1400°C, a partir de uma mistura que inclui sílica, calcário e alumina. O diâmetro das fibras geralmente é em torno de 10µm (KAW, 2006).

Em geral, o processo de produção de fibras de vidro pode ser dividido em cinco etapas. A primeira, denominada “Composição”, corresponde à moagem, dosagem e mescla das matérias-primas destinadas à fabricação. Após a mescla, o vidro é introduzido no forno de fusão cuja temperatura varia de acordo com o tipo de vidro usado. A segunda etapa constitui a fiação, em que o vidro é distribuído por canais nas fieiras para originar os filamentos. Na saída da fieira, o vidro é estirado em altas velocidades e é então resfriado por radiação e por pulverização de água. Na terceira etapa, denominada “Ensimagem”, as fibras passam por um processo de revestimento quando se encontram à temperatura média de 100°C. Geralmente, a quantidade em massa de revestimento (*sizing*) sobre o vidro varia de 0,3 a 3%. Os detalhes e objetivos da “Ensimagem” serão explicados na próxima seção. A quarta etapa consiste na bobinagem, que agrupa o conjunto de filamentos. Em seguida os produtos passam pela secagem, que constitui a última etapa (JAIGOBIND *et al.*, 2007).

Os principais tipos de fibra de vidro são o tipo E e o tipo S. A nomenclatura “E” vem do fato de ter sido inicialmente projetada para aplicações elétricas. Entretanto é utilizada na maioria das aplicações atuais, bem como em aplicações estruturais. A nomenclatura “S” significa um maior teor de sílica, mantendo sua resistência a temperaturas maiores, comparado ao tipo E (KAW, 2006). A viscosidade do vidro, que é crítica no processo, é controlada pelas temperaturas do forno e dos orifícios por onde o fundido é forçado (CALLISTER, 2001). As principais propriedades de fibras de vidro tipo E, bem como sua composição química, podem ser vistas nas Tabelas III.1 e III.2.

Tabela III.1 - Propriedades de fibras de vidro tipo E.

Material	Unidade	Valor
Gravidade específica	-	2,54
Módulo de Young	GPa	72,40
Resistência à tração	MPa	3447
Coefficiente de dilatação térmica	$\mu\text{m} / \text{m} / ^\circ\text{C}$	5,04

Fonte: KAW, 2006.

Tabela III.2 - Composição química de fibras de vidro tipo E.

Material	(% p/p)
Óxido de silício	54
Óxido de alumínio	15
Óxido de cálcio	17
Óxido de magnésio	4,5
Óxido de boro	8
Outros	1,5

Fonte: KAW, 2006.

Sabe-se que a resistência das fibras de vidro medida é significativamente inferior ao seu valor teórico. Isso ocorre devido a pequenos defeitos preexistentes, sob a forma de fissuras, riscos superficiais e vazios. Essas falhas da superfície dão origem a concentrações de tensões na extremidade de eventuais trincas quando as fibras de vidro são submetidas a esforços mecânicos, fazendo com que os materiais falhem a uma menor resistência à tração (MA *et al.*, 2013).

### 3.1.3. Tratamento tradicional de fibras de vidro

Como a matriz polimérica e fibras de vidro inorgânicas são diferentes quimicamente, um tratamento de superfície das fibras de vidro é necessário para aumentar a adesão interfacial (MEINERS *et al.*, 2012). Compósitos termoplásticos começaram a apresentar melhorias significativas em suas propriedades com o advento das fibras de vidro quimicamente tratadas. Entre essas propriedades, destacam-se o aumento de rigidez e maior resistência à tração em uma faixa de temperatura mais extensa.

Um método muito utilizado que atua na reparação dos defeitos superficiais é a aplicação de um tratamento superficial durante o processo de produção das fibras de vidro. Essa aplicação na maioria das vezes ocorre imediatamente após fibras de vidro saírem do estado de vidro fundido. Tal tratamento visa promover a adesão fibra-matriz através do efeito de acoplamento, assim como proteger as fibras da abrasão gerada pelo contato fibra-fibra e evitar que ocorram danos durante o manuseio e processamento. Também pode reduzir efetivamente a concentração de tensão nas falhas da superfície, proporcionando um benéfico efeito curativo (SIDDIQI *et al.*, 2009).

O tratamento superficial consiste basicamente em uma mistura de componentes: um agente formador de filme que envolve a fibra, um agente de acoplamento, um agente antiestático, um solvente, entre outros constituintes (MA *et al.*, 2013). Fibras destinadas à fabricação de tecidos são recobertas com material lubrificante visando facilitar o processo de trançamento. Este material pode ser posteriormente removido por processo de queima (RIUL, 2009). A Tabela III.3 lista as proporções típicas utilizadas em tratamentos comerciais de fibras de vidro.

Tabela III.3 - Composição típica de um tratamento comercial de fibras de vidro.

Componente	Percentual
Formador de filme	80-90
Agente de acoplamento	5-10
Lubrificante, agente antiestático	5-10

Fonte: EHRENSTEIN, 2006 *apud* MEINERS *et al.*, 2012.

O tratamento multicomponente pode ser produzido em diversas composições e combinado com diferentes fibras e matrizes poliméricas. Além disso, os componentes podem interagir uns com os outros, com a matriz e/ou com a fibra. O efeito de cada um deles separadamente e o mecanismo resultante ainda não são totalmente entendidos e a formulação acaba por ser feita de maneira empírica (MEINERS *et al.*, 2012).

O agente formador de filme protege as fibras durante o processamento e precisa harmonizar tanto com a matriz quanto com o agente de acoplamento, de maneira que

não afete a adesão no compósito final (MEINERS *et al.*, 2012). Já o agente de acoplamento é qualquer substância capaz de interagir quimicamente ou fisicamente com ambas a superfície da fibra e a matriz polimérica. Os agentes de acoplamento mais amplamente utilizados para fibras de vidro são os organosilanos, de estrutura geral  $X_3SiR$ . O grupo R representa um grupo organofuncional não hidrolisável que reage com os grupos funcionais da matriz; assim, é escolhido para ser compatível com a resina. Pode ser um grupo vinil,  $\gamma$ -amino propil, dentre outros, dependendo da reatividade da fase polimérica. Os grupos X são geralmente grupos metóxi, etóxi ou cloro, que irão criar ligações com o vidro ou um recobrimento polimérico de siloxano em sua superfície (MEINERS *et al.*, 2012; DIBENEDETTO, 1985).

Organosilanos melhoram a resistência à tração das fibras de vidro apenas até certo ponto, moderando o raio da ponta da trinca e, assim, reduzindo as concentrações de tensão. Novos tipos de tratamentos superficiais em fibras vêm surgindo como forma de melhorar ou adicionar propriedades específicas (SIDDIQUI *et al.*, 2010). Alguns desses, que utilizam nanoconstituintes, serão tratados na seção seguinte.

#### **3.1.4. Recobrimentos nanométricos em fibras de vidro**

Uma extensão da ideia dos tratamentos superficiais tradicionais sobre fibras de vidro é incorporar novos tipos de recobrimentos como forma de retificar as propriedades das fibras. Falhas críticas de superfície possuem tamanho na ordem de poucas centenas de nanômetros. Assim, torna-se interessante a investigação de nano reforços com tamanho similar como agente no efeito curativo dos defeitos de superfície. A abordagem passa a ser então “defeitos superficiais curados por supermateriais” em vez de “supermateriais degradados por defeitos” (GAO *et al.*, 2008).

A aplicação de um revestimento nanoestruturado na superfície de fibras de vidro pode ocasionar um aumento na resistência à tração das fibras. SIDDIQUI *et al.* (2009) recobriram fibras de vidro com nanocompósito de epóxi e nanotubos de carbono (NTCs) utilizando um dispositivo de impregnação em banho e um conjunto de oito

roletes de acordo com a especificação ASTM D2343-03. Foi verificado um aumento de até 36% na resistência à tração das fibras individuais, além de alteração no modo de falha, atribuídos pelos autores a um efeito curativo nas fibras de vidro devido à presença dos nanotubos. Os NTCs atuam como “pontes” nas extremidades dos defeitos na superfície da fibra, o que retarda a abertura de trincas nas fibras sob esforço mecânico.

Em um trabalho similar, fibras de vidro foram impregnadas em banho nanocompósito de epóxi e nanopartículas de carbono (nanotubos e grafeno) utilizando um sistema de recobrimento contínuo com rolos em banho (MA *et al.*, 2013). As propriedades mecânicas, elétricas e de barreira foram avaliadas. O maior resultado de resistência à tração foi obtido com os nanotubos de carbono, devido a sua capacidade, junto à matriz polimérica, de preencher as microfissuras da superfície da fibra. Na medição de uma única fibra de vidro, o aumento reportado foi de 14,8% em relação a fibras sem recobrimento e de 7,7% em relação a fibras recobertas apenas com epóxi. Também foi observada uma redução no tamanho e heterogeneidade dos defeitos superficiais. Já com a utilização de grafeno, que possui estrutura planar, o resultado mais significativo ocorreu nas propriedades de barreira (resistência ao ataque alcalino), inibindo a penetração de umidade e álcalis.

O trabalho de MA *et al.* (2013) também cita uma possível aplicação, importante na detecção de danos estruturais em polímeros reforçados por fibra de vidro. A introdução de nanopartículas de carbono em fibras, além de melhorar suas propriedades mecânicas, torna a fibra sensível a Raman e a respostas elétricas. Várias técnicas baseadas em espectroscopia Raman e testes eletromecânicos têm sido utilizados no monitoramento de danos de estruturas.

No estudo de PEDRAZZOLI *et al.* (2014), foram analisadas as propriedades mecânicas de compósitos reforçados com nanofolhas de grafite (NFG) e fibras de vidro, em matriz epóxi. A modificação das fibras de vidro foi realizada por mergulho em solução de NFG em isopropanol, na concentração de 5mg/ml, e aplicação de ultrassom durante uma hora e meia. Não houve aumento considerável no Módulo de Elasticidade ou na resistência à tração para o compósito com as fibras de vidro modificadas. Um aumento de 7% na

resistência à tração foi observado combinando a nano modificação da matriz e das fibras, o que foi atribuído ao aumento da afinidade química entre as fases. Os resultados foram associados ao fato de que as NFG depositaram na superfície estabelecendo ligações fracas durante a aplicação do ultrassom.

Em GAO *et al.* (2008), fibras foram tratadas com dispersão de nanotubos de carbono (0,2% em massa) ou nanopartículas de argila (1% em massa) em solução aquosa composta de um agente formador de filme e agente de acoplamento silano. O mais notável aumento na resistência mecânica foi encontrado em fibras de vidro com revestimento contendo nanotubos de carbono, correspondendo a um maior fator de eficiência curativa. A resistência à tração da fibra nesse caso aumentou 70% em relação à fibra sem nenhum tratamento de superfície.

O estudo de GAO *et al.* (2008) ainda revela que o Módulo, a espessura e a rugosidade do recobrimento são responsáveis pela melhoria mecânica. Fibras de vidro revestidas com nanoargila apresentaram melhoria de 23% na resistência à tração individual em relação às fibras sem nenhum tratamento. Entretanto, não foi visto aumento de resistência em comparação à fibra com *sizing*. Já após tratamento alcalino em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), a fibra de vidro modificada com nanoargila apresentou a maior resistência à tração (aumento de 55%). Isso foi atribuído a diferentes mecanismos físico-químicos relacionados à nanoargila e sua estrutura lamelar, em que as placas atuam como obstáculos forçando moléculas e íons alcalinos dissolvidos a difundir por longos desvios ao redor das placas. Os recobrimentos nanocompósitos resultaram também em maior adesão interfacial fibra-matriz, quando as fibras tratadas foram adicionadas a polipropileno ou concreto.

GODARA *et al.* (2010) reportaram um método alternativo para agregar nanotubos de carbono à superfície de fibras de vidro. Fibras de vidro com tratamento comercial tradicional foram inseridas em uma formulação baseada em grupos fenóxi contendo 0,5% em massa de NTCs. O recobrimento obtido foi não uniforme e apresentou espessura de 1-2 $\mu$ m, com fissuras. Aproximadamente 40% das fibras que passaram por esse procedimento se aglomeraram, mesmo após impregnação de epóxi na fabricação de

compósitos. NTCs também foram dispersos em epóxi. A incorporação de NTCs na fibra levou a um aumento de aproximadamente 90% na resistência ao cisalhamento interfacial, em comparação ao compósito com fibras virgens. Ao contrário dos resultados obtidos em PEDRAZZOLI *et al.* (2014), a combinação de nanopartículas na superfície da fibra e na matriz foi a menos efetiva. Os autores relacionaram isso a uma provável saturação localizada na região de interface, que causou aglomeração de NTCs levando à concentração de tensões (GODARA *et al.*, 2010).

NING *et al.* (2013) estudaram um novo revestimento em fibras de vidro visando à cristalização interfacial de polímero sobre as fibras, que não somente apresenta interesse cristalográfico como também possui potencial em aumentar a interação interfacial, importante na preparação de compósitos poliméricos de alto desempenho. Fibras de vidro (FV) com revestimento de óxido de grafeno reduzido (OGR) foram obtidas por automontagem eletrostática. O óxido de grafeno (OG) é negativamente carregado devido à ionização dos grupos carboxílicos. Já a fibra de vidro foi carregada positivamente após modificação por agente de acoplamento silano (identificada por FV-NH<sub>2</sub>). A suspensão aquosa FV-NH<sub>2</sub> e suspensão coloidal de OG foram misturadas com agitação magnética por uma hora. A representação pode ser vista na Figura 3.2.

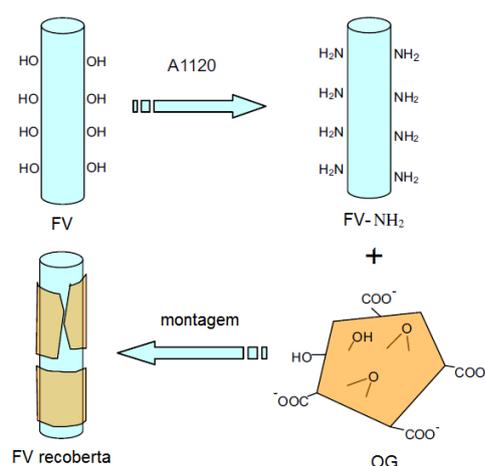


Figura 3.2 - Representação esquemática do revestimento de óxido de grafeno (OG) sobre fibra de vidro (FV) via automontagem eletrostática (NING *et al.*, 2013).

As fibras foram coletadas e lavadas. Procedeu-se então com redução térmica sobre vácuo a 200°C para obter a fibra de vidro com óxido de grafeno reduzido. Uma estrutura transcristalina foi induzida com sucesso na interface polímero/FV-OGR. A superfície amorfa da fibra de vidro foi alterada para uma superfície cristalina de grafite após redução do óxido de grafeno por tratamento térmico. Isso aumentou a nucleação em polímeros semicristalinos e induziu a cristalização interfacial (NING *et al.*, 2013).

Em CHEN *et al.* (2014), nanofolhas de óxido de grafeno foram enxertadas covalentemente na superfície de fibras de vidro com grupos amino por reação de amidação para aumentar a adesão interfacial em compósitos FV-epóxi. A resistência ao cisalhamento interlaminar (*interlaminar shear strenght* – ILSS) foi medida para a fibra modificada em diferentes concentrações de OG. Na concentração de 1,5mg/ml, os compósitos exibiram ILSS máximo. O valor encontrado de 36,23MPa foi superior em relação aos valores encontrados utilizando FV-OG por via eletrostática (29,76MPa) e também em comparação ao uso de FV comerciais (25,63MPa). Atribuiu-se esse resultado à rugosidade aumentada da superfície e à ligação covalente com o óxido de grafeno, o que aumentou a adesão interfacial. Na análise da fratura da fibra modificada por MEV, uma considerável deformação plástica e resina aderida na superfície da fibra foram observadas. Já com fibras de vidro comerciais, uma superfície lisa e limpa foi notada, com completo descolamento interfacial devido à fraca adesão.

As fibras de vidro modificadas representam uma alternativa promissora na fabricação de materiais compósitos de alto desempenho. Os recentes avanços em nanotecnologia trazem muitas oportunidades em produzir fibras de vidro de alto valor agregado (CHEN *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2013). A aplicação de recobrimentos nanocompósitos localmente na superfície da fibra pode potencialmente produzir interfaces quase livres de defeitos e funcionalizadas, o que leva ao aumento da durabilidade ambiental da fibra bem como ao aumento das características mecânicas das fibras e dos compósitos (GAO *et al.*, 2007).

### 3.2. Filmes automontados por meio da técnica *Layer-by-Layer*

Desde meados da década de 30, a fabricação de filmes organizados em nível molecular tem interessado cientistas, quando monocamadas insolúveis foram transferidas da superfície da água para suportes sólidos. Muitas outras tratativas foram utilizadas posteriormente na fabricação de filmes multicamadas, entretanto, possuíam diversas restrições, como limitação da classe de moléculas e necessidade de equipamentos especiais. No fim dos anos 80, iniciou-se a investigação da adsorção sequencial de compostos aniônicos e catiônicos a partir de soluções aquosas. Essa abordagem permitiu estender o uso a polieletrólitos sintéticos, DNA, proteínas, argila, colóides metálicos e inorgânicos, bem como a diversos outros blocos de montagem, levando assim a filmes híbridos das mais variadas propriedades e materiais (DECHER *et al.*, 1998).

Nos últimos anos, a técnica de modificação de superfície *Layer-by-Layer* (LbL), ou “camada por camada”, tem ganhado bastante atenção pois pode modificar a química da superfície do substrato com um simples processo de adsorção. É uma técnica simples, versátil e de baixo custo em que componentes de diferentes grupos podem ser combinados para recobrir superfícies macroscopicamente planas ou não planares.

A técnica LbL envolve a adsorção sequencial de polieletrólitos de cargas opostas ou nanomateriais para a superfície de um substrato. Esse procedimento é então repetido para depositar um determinado número de pares aniônicos e catiônicos, conhecidos como bicamadas ou *bilayers*. Com isso, revestimentos são depositados diretamente sobre a superfície como um filme fino, que elimina os desafios associados com o processamento (LIN; RENNECKAR, 2011; LAUFER *et al.*, 2013). A Figura 3.3 esquematiza esse processo.

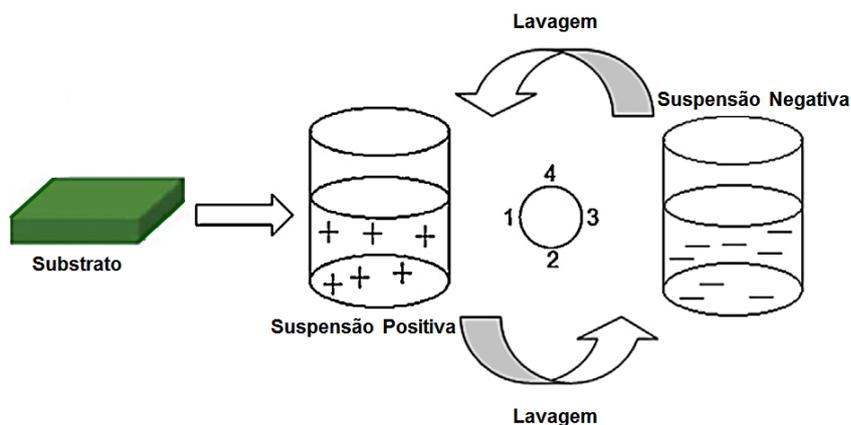


Figura 3.3 - Representação esquemática da técnica LbL (Adaptado de LIANG *et al.*, 2013).

Entre cada deposição do elemento catiônico e aniônico, o substrato é lavado com água pura deionizada e secado; o objetivo da lavagem é a remoção do excesso e de polieletrólitos fracamente adsorvidos, assim prevenindo contaminação entre-espécies e contribuindo para deposições mais reprodutíveis (SRIVASTAVA; KOTOV, 2008; GAMBOA *et al.*, 2010).

O mergulho manual do substrato em solução é a prática mais comum em montagens LbL mais simples de laboratório, que empregam apenas algumas camadas de deposição. Entretanto, algumas aplicações muitas vezes requerem uma quantidade numerosa de camadas e longos tempos de procedimento. Como resultado, pode se tornar necessária a utilização de sistemas automatizados (GAMBOA *et al.*, 2010; PATRO; WAGNER, 2011). PATRO e WAGNER (2011) relatam um sistema robotizado automático em que é possível controlar o número de ciclos de deposição, a sequência de deposição, a velocidade dos motores, o tempo de deposição e o tempo de secagem, o que permite ao experimentador uma variedade de opções com maior facilidade.

Filmes por LbL podem ser feitos de forma igualmente eficiente em substratos planos, de alta curvatura ou cavernosos. Isso ocorre devido ao método ser essencialmente de imersão, que utiliza a habilidade de parceiros LbL adsorverem um sobre o outro, sendo governado por condições químicas na superfície (CRISP; KOTOV, 2003).

A espessura e a taxa de crescimento de cada camada individual dependem de diversos fatores, incluindo: a química utilizada, o tempo de deposição, o peso molecular, a densidade de cargas, a temperatura, e a concentração e pH das espécies sendo depositadas. Alguns estudos que avaliaram tais fatores são mencionados abaixo.

PATRO e WAGNER (2011) relataram que o pH das soluções teve uma grande influência na deposição de um filme de poli(álcool vinílico) (PVA) e argila Laponita por LbL. Um pH de 2 e de 12, para o PVA e a Laponita respectivamente, aumentou significativamente a espessura das camadas, já que na condição de pH 6,8 e 8, a espessura média foi aproximadamente a metade. No primeiro caso, as densidades de carga aumentaram e as atrações eletrostáticas contribuíram para a formação do filme, além de ligações de hidrogênio.

DECHER *et al.* (1994) investigaram a influência da densidade de cargas em filmes PSS/PAH adsorvidos a partir de soluções em água deionizada ou com sais adicionais. Os filmes depositados a partir das soluções contendo os eletrólitos adicionais apresentaram aumento de espessura de 18%. Os resultados foram atribuídos à conformação “inchada” das cadeias poliméricas.

Alguns autores também relatam a influência do ciclo de lavagem-secagem no crescimento das camadas no processo LbL. GAMBOA *et al.* (2010) utilizaram um método versátil com robôs, de alta velocidade, para depositar 40 bicamadas de PEI (polietilenoimina) e argila montmorilonita. Os autores relatam que, enquanto alguns grupos de trabalho lavam o substrato com spray de água e usam secadores de ar, outros simplesmente mergulham em água e procedem sem secagem. Isso pode ter um impacto significativo no crescimento e propriedades do filme ou recobrimento. Foram analisadas quatro condições de lavagem e secagem. O procedimento com a lavagem e secagem realizadas separadamente, durante o movimento descendente do substrato, se destacou por produzir filmes significativamente mais espessos e, conseqüentemente, os filmes apresentaram taxa de transmissão de oxigênio três vezes menor. O aumento de espessura foi atribuído pelos autores ao movimento de lavagem, que levou a uma exposição adicional às espécies carregadas.

A habilidade do LbL em controlar a espessura da camada, as propriedades de nanocomponentes e o uso econômico dos materiais a torna uma técnica superior a outras técnicas. Comparada a outros métodos de montagem, a técnica LbL permite o controle preciso da espessura em nanoescala e pode ser utilizada para combinar uma grande variedade de espécies incluindo nanopartículas, nanoplacas e nanofios com polímeros, mesclando assim as propriedades de cada tipo de material e introduzindo funções específicas (SRIVASTAVA; KOTOV, 2008). A possibilidade de modificar a organização interna do filme ou recobrimento de quase homogêneo (camadas muito interpenetradas e finas) para quase perfeitamente estruturado (em camadas bem definidas e espessas) se mostra uma vantagem que não é associada a outras técnicas (DECHER *et al.*, 1994).

Devido à capacidade de adaptar a química da superfície dos substratos, o método de modificação LbL pode ser capaz de aliviar também algumas questões relacionadas ao uso de compósitos termoplásticos. Essa técnica pode ser importante, por exemplo, na criação de interações específicas entre o agente de reforço e a matriz polimérica (LIN; RENNECKAR, 2011).

### **3.2.1. A técnica *Layer-by-Layer* na melhoria de propriedades mecânicas**

A técnica LbL foi originalmente desenvolvida para um sistema de polieletrólitos; atualmente ela é aplicada para uma variedade de materiais com carga e as nanopartículas se destacam nesse grupo por suas características mecânicas únicas. Diversos trabalhos com nanopartículas incorporadas em sistemas LbL, visando o aumento de propriedades mecânicas, são citados a seguir.

CUI e LEE (2011) produziram um filme compósito multicamadas de (cloreto de poli(dialil dimetil amônio)) (PDDA) e nanotubos de carbono de parede simples via LbL. A espessura final obtida para o filme foi de 78nm. Antes da deposição de 10 bicamadas, foram depositadas duas bicamadas (PDDA/PSS) atuando como camadas precursoras para a deposição das nanopartículas inorgânicas. Os autores

obtiveram o valor de 650GPa para o Módulo de Elasticidade, baseado em caracterização por nanoindentação. Tal valor é superior em até duas ordens de grandeza a valores apresentados por compósitos tradicionais de NTCs dispersos em polímero. Isso foi atribuído à técnica LbL, que permitiu adição de maior teor de NTCs (74% em massa) com estrutura organizada em nível molecular. Durante a montagem do filme, NTCs fracamente ligados foram removidos pela lavagem, seguido da deposição do polímero como um adesivo para aumentar as cargas da superfície. Assim, foi possível obter um filme de alta resistência sem segregação (CUI; LEE, 2011).

Em PODSIADLO *et al.* (2007), o alto nível de organização dos blocos em nanoescala na montagem de um nanocompósito de polímero-argila montmorilonita (MTM) permitiu a preparação de um filme com orientação planar e elevada resistência mecânica. A organização estrutural proporcionada pelo LbL ampliou a quantidade de interações entre o polímero e a argila, bem como restringiu o movimento das cadeias, o que resultou em uma eficiente transferência de tensões. O polímero empregado foi o PVA; apesar desse não ser carregado, o par PVA-MTM possui excelentes características como a alta eficácia de ligações de hidrogênio e ligações Al-PVA. Os valores reportados de resistência à tração e Módulo de Elasticidade para o PVA puro foram 40MPa e 1,7GPa, respectivamente. Tais valores aumentaram para 150MPa e 13GPa, relativo ao nanocompósito PVA-MTM. Os autores também utilizaram glutaraldeído (GA), um eficiente agente formador de ligações cruzadas para PVA, após a montagem LbL, o que gerou o aumento de uma ordem de grandeza no Módulo em relação ao filme de PVA-MTM, atingindo 106GPa. Esses resultados retrataram a versatilidade da técnica LbL, que não é restrita a atrações eletrostáticas.

PATRO e WAGNER (2011) realizaram trabalho similar, produzindo filmes multicompostos de PVA e argila Laponita por LbL. O PVA foi escolhido por apresentar boa adesão interfacial com diversos agentes de reforço, como argila e nanotubos de carbono, devido a sua extensiva capacidade de formar ligações de hidrogênio. Os filmes PVA-Laponita foram preparados com espessura nanométrica a micrométrica, o que foi possível com um número muito elevado de ciclos de deposição, com objetivo de conseguir filmes de alta resistência mecânica e termicamente estáveis.

Foram depositadas até 200 bicamadas (aproximadamente 10 $\mu$ m de espessura) com grande aumento das propriedades mecânicas. Tal aumento foi associado ao efeito da umidade no tamanho do filme, já que filmes mais finos absorvem mais vapor de água e assim são mais suscetíveis à umidade, quando comparados a filmes mais espessos. As curvas de tração obtidas são apresentadas na Figura 3.4. As condições de teste foram velocidade de 2mm.min<sup>-1</sup>, 23°C e umidade relativa do ar em 60%.

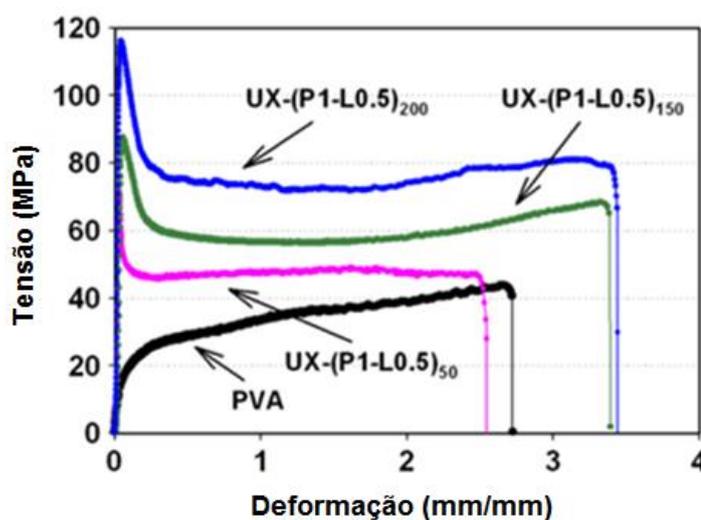


Figura 3.4 - Curvas de tensão versus deformação para PVA puro e para filmes LbL com 50, 150 e 200 bicamadas (PATRO; WAGNER, 2011).

Os autores ainda realizaram uma comparação entre o filme LbL com 200 bicamadas e um nanocompósito convencional de PVA e Laponita com mesmo teor de carga e boa dispersão. Foram relatados fatores de aumento de 2,7 na resistência à tração e 7,3 no Módulo. Os resultados foram associados à regularidade estrutural provida pelo LbL e a formação de camadas densamente empacotadas, levando a uma eficiente transferência de tensões entre o polímero e o reforço (PATRO; WAGNER, 2011).

A utilização do método LbL diretamente no tratamento de fibras diversas foi estudada por alguns autores (LIN; RENNECKAR, 2011; MARAIS *et al.*, 2014). LIN e RENNECKAR (2011) modificaram fibras de lignocelulose com camadas de argila montmorilonita e PDDA, utilizando etapas de adsorção sequencial para criar fibras

modificadas por LbL. 500g de fibras alcalinas de lignocelulose foram adicionadas a 50l de uma solução catiônica de 5mg/ml de PDDA. O tempo de deposição foi de 30min com agitação. Após adsorção do PDDA, as amostras foram recuperadas utilizando uma centrifugadora. Em seguida, 50l de 1mg/ml de suspensão de argila montmorilonita foram adicionados para revestir as fibras com a primeira camada aniônica. O procedimento foi então repetido inúmeras vezes até a quantidade de bicamadas desejada.

Os autores variaram o número de bicamadas e a última camada adsorvida para avaliar a influência desses parâmetros no desempenho dos compósitos finais. Foram investigadas fibras modificadas com 0,5, 1, 2, 3, 4 e 4,5 bicamadas de PDDA/argila. Um número 0,5 refere-se à fibra modificada com apenas uma única camada de PDDA. Similarmente, o PDDA é a última camada adsorvida quanto se trata de 4,5 bicamadas. As fibras foram então incorporadas ao polipropileno (PP) para estudo de características mecânicas. Os compósitos resultantes mostraram grande aumento no alongamento na ruptura, apesar de valores de Módulo de Elasticidade similares. Os resultados também indicaram que o material (PDDA ou argila) presente na camada mais externa das fibras modificadas por LbL influenciou no desempenho dos compósitos. Quando a argila foi a última camada adsorvida, essa apresentou melhor interação interfacial com o PP.

MARAIS *et al.* (2014) obtiveram bons resultados utilizando ácido hialurônico (HA) como camada aniônica e hidrocloreto de polialilamina (PAH) como camada catiônica no recobrimento de fibras de papel por LbL. Testes de tração foram realizados em folhas de papel produzidas por fibras tratadas e não-tratadas, para avaliar o impacto da deposição por LbL na superfície das fibras antes da produção do papel. Dois sistemas foram utilizados: PEI/nanocelulose e PAH/HA. Os melhores resultados ocorreram para o sistema PAH/HA, em que os valores de tração e alongamento na ruptura aumentaram em um fator de três. A resistência do papel na direção da espessura (resistência à tração em Z) também foi avaliada e foi reportado um aumento de três vezes para o papel produzido com fibras tratadas com cinco bicamadas. Esse resultado mostra uma melhoria significativa na coesão das fibras (MARAIS *et al.*, 2014).

### 3.2.2. A técnica *Layer-by-Layer* com nanopartículas inorgânicas: outros interesses

Desde o seu desenvolvimento durante a década de 90, a técnica LbL têm sido utilizada em campos muito diversos, como: liberação orientada de medicamentos, revestimentos antirreflexivos, antichamas e barreiras ao oxigênio (APAYDIN *et al.*, 2013). Esta seção cita trabalhos com outros objetivos, que não visando propriedades mecânicas (tratados na seção anterior), mas que se mostraram interessantes por terem utilizado o vidro como substrato ou terem relatado procedimentos LbL de sucesso com nanopartículas inorgânicas.

Em BAO *et al.* (2011), óxido de grafeno (OG) carregado negativamente e quitosana carregada positivamente foram alternadamente depositados na superfície de fibra de vidro por LbL, para imobilização de tripsina na fabricação de microchips de biorreatores. Antes da modificação, uma fibra de vidro longa foi mergulhada em uma solução de NaOH 1mol/l por 15min à temperatura ambiente e lavada com água duplamente destilada. Então foi mergulhada em solução de quitosana por 5min, seguido de lavagem e posterior adsorção da camada negativamente carregada de óxido de grafeno em solução por 5min. O procedimento foi repetido até a deposição de quatro bicamadas. A espessura do recobrimento foi estimada na faixa de 60nm a 90nm por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), apresentando maior rugosidade, o que foi associado a uma interface com alta área superficial específica. A morfologia da superfície do OG permaneceu inalterada mesmo após a deposição na fibra pelo método LbL.

Em CRISP e KOTOV (2003), fibras óticas de sílica foram modificadas por LbL com bicamadas de PDDA e nanopartículas de telureto de cádmio (CtTe). As fibras foram imersas inicialmente em solução de PDDA por 15 minutos. Em seguida, o substrato foi removido e inserido em igual volume de água deionizada por 2 minutos. Após remoção da água, o substrato foi inserido em solução de PAA por 10 minutos. Uma nova lavagem foi realizada e então as fibras foram inseridas novamente na solução de PDDA. De acordo com os autores, essa última camada de PDDA permitiu a adesão posterior de nanopartículas carregadas negativamente. O crescimento do filme de nanopartículas

(NPs) poderia ser conseguido mesmo sem a camada de base orgânica sobre a superfície da fibra, com a simples alternância do PDDA com as NPs. Entretanto, foi notado que a densidade das NPs adsorvidas, assim como a uniformidade do filme, sempre melhora quando as camadas de polycation/poliânion são aplicadas primeiramente. O procedimento seguiu com ciclos de  $(PDDA/CtTe)_n$ , sendo n de 2 a 8 (CRISP; KOTOV, 2003).

Para obter estável densidade de cargas na superfície de lâmina de vidro, WANG *et al.* (2013) também utilizaram bicamadas de (PDDA/PSS) em quatro ciclos como precursoras na deposição de PDDA e nanopartículas de SiO<sub>2</sub> por LbL. Com o objetivo de aumentar a reflexão em fibras de vidro óticas, YU *et al.* (2006) depositaram TiO<sub>2</sub> por LbL em fibras óticas e lâmina de vidro. Para a limpeza dos substratos e visando carregá-los com carga negativa, foi utilizada solução “piranha”. Os autores também utilizaram PDDA antes da adsorção de bicamadas (PSS/TiO<sub>2</sub>). Análises de riscabilidade indicaram alta dureza do filme compósito.

Com o interesse de reduzir a inflamabilidade de espuma de poliuretano, KIM e DAVIS (2014) reportaram um recobrimento via LbL com nanotubos de carbono multicamadas, com elevada concentração de NTCs. Os autores relatam a utilização de um método tricamadas em vez da tradicional abordagem bicamadas. Para promover estabilidade e deposição dos NTCs, foi realizada primeiramente uma funcionalização com PEI (denominada NTC-PEI). A aminação foi preparada de acordo com procedimentos anteriores. A tricamada foi construída então depositando uma camada de PAA, uma camada de NTC-PEI e posterior camada de PEI. A camada de PEI interage com a camada NTC-PEI e penetra através da camada NTC-PEI até a camada de PAA. Essa atração aumenta o crescimento, adesão e melhora a retenção dos NTCs. Para quatro tricamadas, a espessura do recobrimento encontrada foi de  $(400\pm 47)$ nm, com boa distribuição dos NTCs e boa adesão NTCs-polímeros. A fração em massa no recobrimento de  $(51\pm 1)\%$  de NTCs demonstra a alta concentração desse material, possibilitada pelo método LbL.

Ao final de seu estudo, KIM e DAVIS (2014) compararam ainda os recobrimentos produzidos com NTCs com recobrimentos baseados em nanofibras de carbono e argila de trabalhos prévios. A maior dimensão das nanofibras e sua tendência a aglomerar gerou um recobrimento de superfície rugosa e de espessura inconsistente. Em contraste, recobrimentos com argila e NTCs cobriram uniformemente a superfície do substrato.

Os resultados gerais evidenciados nos trabalhos dos diversos autores citados evidenciam como a abordagem multicamadas pode ser utilizada com diferentes nanopartículas para efetivamente aumentar a interação entre as espécies constituintes e criar filmes ou recobrimentos de alta qualidade.

### **3.3. Nanotubos de carbono**

Nanotubos de carbono multicamadas foram observados pela primeira vez em 1991. Dois anos depois, grupos independentes de pesquisadores americanos e japoneses relataram a síntese de nanotubos de camada única. Desde então, suas características particulares, como o elevado Módulo de Elasticidade, a excelente condutividade térmica e elétrica e a alta razão de aspecto, os colocaram em um vasto campo de aplicações e um grande avanço iniciou-se na nanotecnologia (FILHO; FAGAN, 2007).

Muitos desafios ainda persistem na aplicação de nanotubos de carbono. Os principais deles incluem: a dispersão uniforme, o alinhamento preferencial e a produção em massa de material de alta pureza a custos baixos. Esta revisão bibliográfica foca no primeiro desafio citado, revendo as técnicas para obtenção de dispersões estáveis, já que esse é um requerimento crítico em aplicações *Layer-by-Layer* que utilizam nanopartículas.

#### **3.3.1. Estrutura e propriedades**

Conceitualmente, um nanotubo de carbono (NTC) é formado a partir de uma folha de grafite de um átomo de espessura (grafeno) enrolada em forma cilíndrica, de acordo com a Figura 3.5.

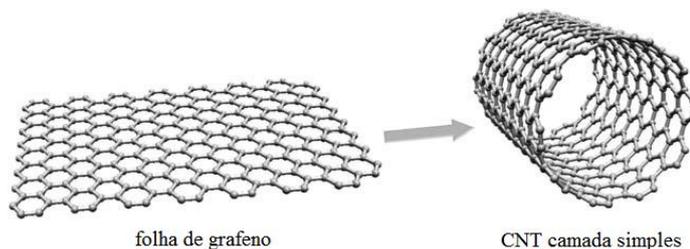


Figura 3.5 - Folha de grafeno enrolada para formar um nanotubo de carbono de camada simples (PRASEK *et al.*, 2011).

Dois importantes parâmetros da estrutura do nanotubo são o diâmetro e a helicidade (ou quiralidade). Em relação ao número de camadas, nanotubos de carbono podem ser classificados em: nanotubos de camada simples ou nanotubos multicamadas, que são compostos por vários tubos concêntricos de grafeno, uns encaixados dentro dos outros. O diâmetro pode então variar de poucos nanômetros (em média 0,5-1,5nm), no primeiro caso, até dezenas de nanômetros, no segundo caso. O comprimento encontra-se geralmente na faixa micrométrica.

Ainda pode-se citar nanotubos de camada dupla, designando o material com apenas duas camadas, que apresenta uma excelente combinação das propriedades únicas dos NTCs de camada simples com algumas vantagens adicionais, como maior estabilidade e rigidez (PRASEK *et al.*, 2011). De acordo com a aplicação, opta-se pelo material que seja mais apropriado, já que o número de camadas, bem como as outras características estruturais, influenciam suas propriedades e custo (FILHO; FAGAN, 2007).

LU (1997) investigou as propriedades mecânicas de nanotubos de carbono, por meio de um modelo empírico, e relatou que o Módulo de Elasticidade varia pouco com o número de camadas, além de ser insensível ao tamanho e helicidade do nanotubo. O valor encontrado, acima de 1TPa, é comparável ao do diamante, e mostra sua superioridade frente a maioria dos materiais existentes em relação às propriedades mecânicas.

As propriedades elétricas e térmicas associadas aos NTCs também se destacam. Devido a sua estrutura eletrônica quase unidimensional, o transporte de elétrons em NTCs de camada única ou multicamadas ocorre balisticamente (i.e., sem espalhamento) ao longo do comprimento dos nanotubos, permitindo-os carregar elevadas correntes sem aquecimento. Fônons também se propagam facilmente ao longo dos nanotubos: a condutividade térmica à temperatura ambiente para um NTC multicamadas individual ( $>3000\text{W/m}\cdot\text{K}$ ) é maior que aquela do diamante natural ou do plano basal do grafite (ambas  $2000\text{W/m}\cdot\text{K}$ ). Supercondutividade também é observada, porém apenas a baixas temperaturas (BAUGHMAN *et al.*, 2002).

Nanotubos de carbono podem ser produzidos utilizando métodos diversos, que resultam em diferentes estruturas e teor de impurezas, sendo assim necessário especificar um método de acordo com as propriedades desejadas (PRASEK *et al.*, 2011). Dentre as várias técnicas de processamento, como a descarga por arco, a ablação por laser ou a eletrólise, a deposição química a vapor (CVD) possui o maior potencial para produção de elevadas quantidades de nanotubos de carbono puros e cristalinos. Nanotubos de carbono multicamadas são geralmente produzidos por meios não catalíticos (VAISMAN *et al.* 2006).

O rápido avanço nas pesquisas e utilização de nanotubos de carbono ocorreu não só devido à evolução dos processos de síntese, mas também devido a diferentes possibilidades de funcionalização. A funcionalização ocorre com a ligação ou adsorção de átomos ou moléculas, ou introdução de grupos funcionais, que irão alterar as propriedades originais dos nanotubos de carbono, tornando-os próprios para uma determinada aplicação (FILHO; FAGAN, 2007).

A funcionalização química pode acontecer por meio de suas extremidades, paredes ou encapsulamento e as estruturas modificadas podem facilitar a interação com outras espécies. Funcionalizações através de ligações covalentes geralmente acarretam mudança de propriedades mais drástica, enquanto interações não covalentes caracterizam sistemas que interagem mais fracamente com os nanotubos. Destaca-se no primeiro caso a introdução de grupos químicos, em que o grupo carboxílico é

considerado grupo padrão. Isso ocorre, pois o átomo de carbono do COOH liga-se covalentemente com os átomos de carbono dos nanotubos. Se desejada a anexação de outros grupos e moléculas, o grupo OH pode ser removido facilmente (FILHO; FAGAN, 2007). Sabe-se que a funcionalização pode diminuir algumas das características mecânicas dos nanotubos, como o Módulo de Elasticidade, entretanto esse se mantém elevado o suficiente para garantir o sucesso da aplicação de NTCs como reforço (MILOWSKA; MAJEWSKI, 2013).

### 3.3.2. Baixa solubilidade e técnicas de dispersão

Como NTCs são supermoléculas formadas somente por átomos de carbono, são insolúveis em água. Uma explicação mais importante para sua baixa solubilidade se origina da particular geometria dos nanotubos. NTCs são bastante anisotrópicos e possuem uma elevada razão de aspecto, em especial os de camada simples, o que confere atrações de Van der Waals consideravelmente fortes entre tubos adjacentes (HAO, 2011). Assim, NTCs se apresentam muitas vezes como agregados ou cordas cristalinas em vez de tubos individuais (Figura 3.6). Tais agregados podem conter centenas de NTCs bem empacotados por uma energia de contato tubo-tubo de  $500\text{eV}/\mu\text{m}$  (VAISMAN *et al.*, 2006).

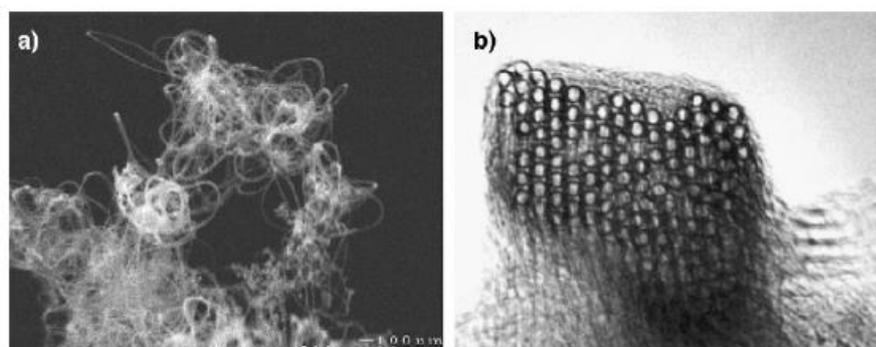


Figura 3.6 - a) Imagem MEV de um aglomerado de NTCs camada única; b) Imagem MET da seção transversal de um aglomerado de NTCs camada única (VAISMAN *et al.*, 2006).

A dispersão de um material particulado tem um importante papel nas propriedades do produto final. Essa se torna crítica no âmbito nanométrico, em que a química de superfície controla o estado de dispersão da partícula. A propriedade dos surfactantes de acumular nas superfícies e interfaces tem sido utilizada para promover suspensões estáveis em diferentes meios.

Um mecanismo para isolar o nanotubo de um aglomerado, a partir de ultrassom e adsorção de um surfactante, foi proposto por STRANO *et al.* (2003 apud VAISMAN *et al.*, 2006). Uma esquematização pode ser vista na Figura 3.7. O papel do tratamento por ultrassom é prover alto cisalhamento localizado, particularmente na extremidade dos aglomerados de nanotubos. Uma vez que os espaços e lacunas são formados, esses são propagados pela adsorção do surfactante, separando por vez os nanotubos individuais. Geralmente, surfactantes iônicos são preferíveis para suspensões de NTC em água.

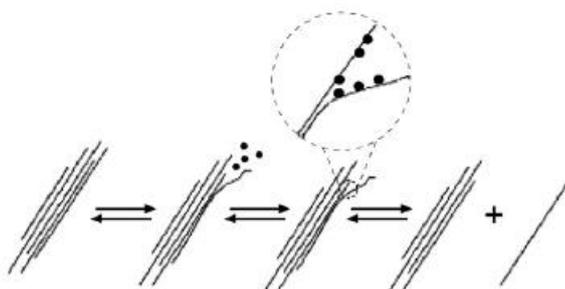


Figura 3.7 - Mecanismo de isolamento de um nanotubo de carbono de seu aglomerado, obtido por meio de surfactante e ultrassom (STRANO *et al.* 2003 apud VAISMAN *et al.*, 2006).

Em analogia ao modelo de adsorção epitaxial no grafite, diferentes mecanismos de adsorção na parede de nanotubos foram sugeridos ao longo dos anos. Enquanto alguns trabalhos sugerem a formação de micelas cilíndricas em torno dos nanotubos (Figura 3.8 - A), hélices ou duplas hélices, bem como a adsorção hemi-micelar do surfactante (Figura 3.8 - B), estudos posteriores sugerem que uma adsorção aleatória (Figura 3.8 - C), sem um arranjo preferencial dos grupos “cabeça” e “cauda”, é a responsável pela estabilização das dispersões (YUREKLI *et al.*, 2004 apud VAISMAN *et al.*, 2006).

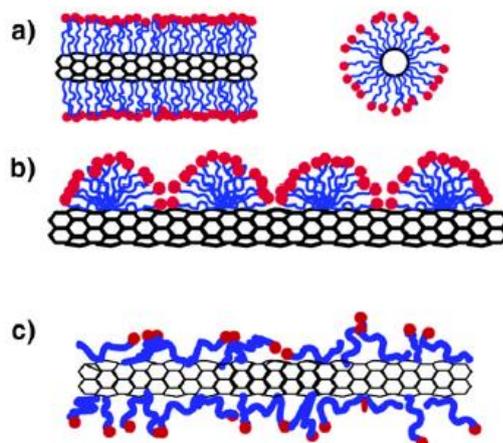


Figura 3.8 - Representação de diferentes mecanismos propostos para dispersão de NTCs com o uso de surfactantes (YUREKLI *et al.*, 2004 apud VAISMAN *et al.*, 2006).

A funcionalização química, com a introdução de grupos carboxílicos, representa outra escolha frequente na obtenção de dispersões aquosas. AGHABOZORG *et al.* (2010) avaliaram qualitativamente a dispersibilidade em água de nanotubos de carbono multicamadas funcionalizados com grupos carboxílicos. A dispersão foi realizada adicionando 5mg de nanotubos funcionalizados em 25ml de água deionizada, seguido de 10min em ultrassom de ponta a temperatura ambiente. A dispersão se mostrou estável mesmo após 2 semanas. O resultado foi atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre os grupos ácidos carboxílicos e a água.

Na preparação de filmes por LbL, CUI e LEE (2011) funcionalizaram quimicamente NTCs de camada única disponíveis comercialmente em ácido concentrado (3:1  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ ) a  $110^\circ\text{C}$  por 1 hora, visando obter grupos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) e hidroxílicos ( $-\text{OH}$ ) carregados negativamente, que aumentaram de maneira substancial a capacidade de dispersão e a estabilidade da dispersão aquosa de NTC. Tais grupos foram confirmados por Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), com um pico forte a  $1760\text{cm}^{-1}$ .

Uma melhoria da dispersão de nanotubos de carbono em água ou solventes orgânicos pode ser obtida também por meio da associação física de polímeros com a superfície dos nanotubos. Dois mecanismos são sugeridos na literatura para esse fenômeno. O

primeiro, denominado “embrulhamento” (*wrapping*), é baseado em interações específicas entre os tubos e um determinado polímero. Por exemplo, a associação reversível de nanotubos de carbono com polímeros lineares, como o poliestireno sulfonato (PSS) em água, é identificada como sendo termodinamicamente guiada pela eliminação de uma interface hidrofóbica entre os tubos e o meio aquoso (O'CONNELL *et al.*, 2001 apud VAISMAN *et al.*, 2006). Um segundo mecanismo sugerido, cinético, propõe que a repulsão entrópica de longo alcance entre tubos “adornados” por polímeros atua como barreira, que previne os tubos de se aproximarem (SHVARTZMAN-COHEN *et al.*, 2004 apud VAISMAN *et al.*, 2006).

Uma abordagem não covalente por meio da estabilização de nanotubos de carbono em soluções de polieletrólitos foi selecionada no estudo de LOH *et al.* (2007). A fim de obter uma dispersão estável para posterior procedimento LbL, um poli (4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) de massa molar média de 1.000.000g/mol foi empregado em solução aquosa 1% em massa para facilitar a dispersão de nanotubos de carbono de camada única e de dupla camada. A dispersão foi obtida com 180min em ultrassom de banho (135W, 42kHz) seguido por 90min de ultrassom de ponta de alta energia (ponta de 3,17mm, 500W, 22kHz). As concentrações de nanotubos de carbono utilizadas foram 0,25mg.ml<sup>-1</sup>, 0,5mg.ml<sup>-1</sup> e 0,80mg.ml<sup>-1</sup>. A dispersão foi verificada por Microscopia Eletrônica de Varredura em um filme *Layer-by-Layer* (PVA/PSS-NTC)<sub>50</sub>, que mostrou nanotubos dispersos homoganeamente (Figura 3.9).

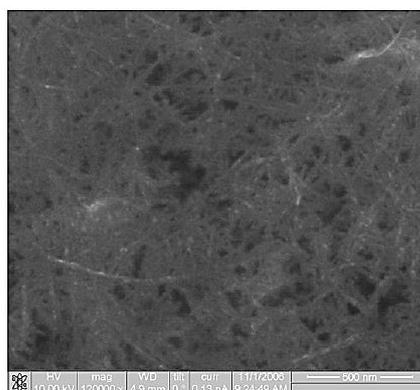


Figura 3.9 - Imagem MEV de um filme LbL (NTC-PSS/PVA)<sub>50</sub> com nanotubos de carbono uniformemente dispersos (LOH *et al.*, 2007).

Quase ao mesmo tempo em que os nanotubos de carbono foram descobertos, a simples e versátil técnica LbL foi desenvolvida na preparação de filmes. Uma boa dispersão dos nanotubos em sistemas LbL é fundamental para aproveitar suas propriedades únicas. De fato, sistemas LbL com NTCs têm achado aplicações em diferentes áreas, desde a biotecnologia e biomedicina até a nanoengenharia (HAO, 2011).

## CAPÍTULO 4

### 4. METODOLOGIA

Esta seção irá abordar os materiais e métodos (equipamentos, procedimentos, parâmetros, etc.) que foram empregados para obtenção dos dados. Neste trabalho, fibras de vidro foram modificadas com um recobrimento nanocompósito, depositado por meio da técnica *Layer-by-Layer*. Fibras de referência e modificadas foram posteriormente incorporadas em compósitos com polipropileno, por moldagem à compressão. Os produtos de ambas as etapas foram caracterizados, de acordo com o Fluxograma simplificado do procedimento experimental (Figura 4.1).

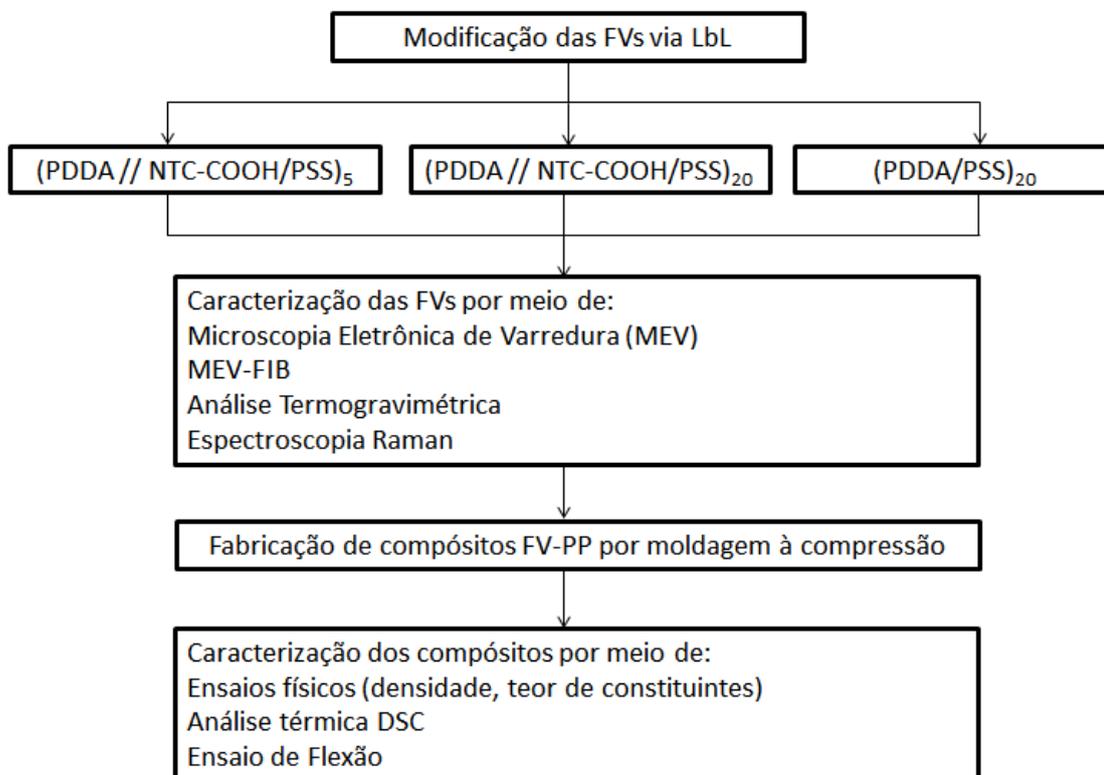


Figura 4.1 - Fluxograma simplificado do procedimento experimental.

## 4.1. Materiais

### 4.1.1. PDDA

O cloreto de poli(dialil dimetil amônio) (PDDA) é um homopolímero de alta densidade de cargas, muito solúvel em água, e foi escolhido como constituinte catiônico para a realização do método *Layer-by-Layer*. A representação de sua fórmula molecular pode ser vista na Figura 4.2.

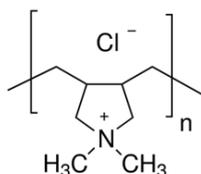


Figura 4.2 - Fórmula molecular do PDDA.

O PDDA foi adquirido da empresa Sigma Aldrich® em solução aquosa de 20% em massa, com massa molar média de 200.000 a 350.000g/mol. Sua aparência é viscosa e incolor. A solução foi diluída para 2% em massa com água deionizada (18MΩ.cm), sendo posteriormente utilizada no processo LbL.

### 4.1.2. PSS

O poli(4-estireno sulfonato de sódio) (PSS) foi adquirido da empresa Sigma Aldrich® em forma de pó, com massa molar média de 70.000g/mol. É um polímero solúvel em água, aniônico, de aparência amarelada. A representação de sua fórmula molecular pode ser vista na Figura 4.3.

20g de PSS foram adicionados em 1L de água deionizada (18MΩ.cm) para se obter uma solução aquosa 2% em massa. Tal solução foi posteriormente utilizada para dispersar nanotubos de carbono funcionalizados, para emprego no processo LbL.

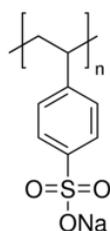


Figura 4.3 - Fórmula molecular do PSS.

#### 4.1.3. Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono multicamadas foram escolhidos neste trabalho devido a sua superioridade mecânica frente à maioria dos nanomateriais disponíveis comercialmente, com um custo mais acessível que nanotubos de carbono de camada única ou dupla, que podem alcançar valores até 20 vezes maiores por grama de produto, de acordo com consulta realizada a alguns fornecedores no Brasil.

Nanotubos de carbono em seu estado natural não são compatíveis com água ou solventes orgânicos e possuem uma grande tendência a formar aglomerados. Um recurso comum, que será adotado neste trabalho, é a utilização de NTCs funcionalizados por meio da adição de grupos carboxílicos, o que aumentará a estabilidade da dispersão dos nanotubos na etapa de imersão do LbL (LOH *et al.*, 2007; MILOWSKA; MAJEWSKI, 2013).

Foram utilizados nanotubos de carbono multicamadas previamente funcionalizados com ácido carboxílico, na forma de pó, adquiridos da empresa Sigma Aldrich® no Brasil e fabricados pela empresa belga Nanocyl®. O código comercial do produto é 755125 Sigma Aldrich®. Tais nanotubos são produzidos pelo método de deposição química a vapor catalítica, apresentam funcionalização superior a 8% em massa, diâmetro médio de 9,5nm e comprimento de 1,5µm, de acordo com as informações do fabricante. Sua base em carbono é superior a 80%. Os nanotubos serão referenciados neste trabalho como NTC-COOH.

#### 4.1.4. Fase reforço: fibras de vidro

Como fase reforço do compósito, o tecido de fibras de vidro bidirecionais (Figura 4.4) foi adquirido da empresa Casa da Resina®, situada em Belo Horizonte, Minas Gerais. Trata-se de um tecido de fibras de vidro 0°/90° com gramatura de 120g/m<sup>2</sup> (fibras de vidro tipo “E” com densidade 2,60g/cm<sup>3</sup>), produzido pela fabricante Owens Corning®, flexível e de fácil manipulação.

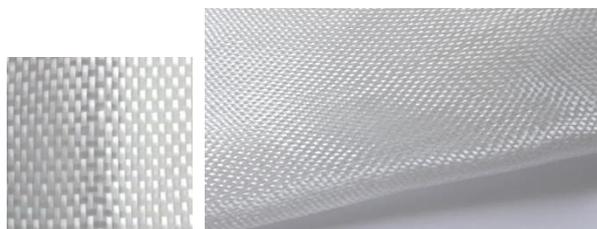


Figura 4.4 - Tecido de fibras de vidro bidirecionais.

#### 4.1.5. Fase matriz: polipropileno

Como fase matriz do compósito, foi utilizada uma matriz termoplástica de polipropileno homopolímero com médio índice de fluidez (8,0g/10min) e densidade 0,90g/cm<sup>3</sup>, de acordo com informações do fabricante. O material foi adquirido em forma granulada da empresa Braskem® com a denominação comercial PH 0950®. O polipropileno foi escolhido como matriz do compósito uma vez que é um polímero universal, de baixa densidade, e que está em consideração para aplicações avançadas de engenharia.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Caracterização dos materiais

#### 4.2.1.1. PDDA

(1,0±0,5)ml da solução aquosa de PDDA 20% em massa foi colocado em um vidro de relógio limpo e seco, e em seguida levado à estufa analógica a (60±5)°C por 48 horas, com intuito de obter um sólido para análise termogravimétrica. 7-8mg desse sólido foram separados para a análise. A análise TGA foi realizada em equipamento EXSTAR TG/DTA 7200 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Atmosfera inerte de nitrogênio, fluxo 30ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min foram utilizados. A análise foi realizada de 20°C a 700°C. O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos gráficos de TG e DTG.

#### *4.2.1.2. PSS*

7-8mg do pó de PSS foram separados para análise termogravimétrica. A análise TGA foi realizada em equipamento EXSTAR TG/DTA 7200 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Atmosfera inerte de nitrogênio, fluxo 30ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min foram utilizados. A análise foi realizada de 20°C a 700°C. O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos gráficos de TG e DTG.

#### *4.2.1.3. Nanotubos de carbono funcionalizados*

7-8mg dos nanotubos de carbono multicamadas funcionalizados com grupos carboxílicos, conforme adquiridos, foram separados para análise termogravimétrica. A análise TGA foi realizada em equipamento EXSTAR TG/DTA 7200 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Foram utilizados atmosfera de ar, fluxo 30ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A análise foi realizada de 20°C a 800°C. O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos gráficos de TG e DTG.

A fim de confirmar a presença dos grupos ácidos carboxílicos declarada pelo fabricante, utilizou-se Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), em equipamento Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Os espectros foram obtidos por meio da

técnica ATR (Reflexão Total Atenuada) com 16 varreduras e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ . O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos espectros.

As análises por Espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG. O espectro Raman foi obtido em um espectômetro Jobin Yvon/Horiba LABRAM-HR 800 equipado com laser He-Ne (632.8nm). O sinal Raman foi coletado por um microscópio Olympus BX-41 provido de objetivas 10x, 50x e 100x. Utilizou-se um detector CCD Spectrum One, refrigerado por nitrogênio líquido, retro iluminado. Dependendo da fluorescência (“background”) da amostra, o tempo de aquisição variou de 10s a 120s e a potência do laser de 0,08mW a 8mW. Para melhorar a relação sinal/ruído, o espectro foi adquirido de 10 a 30 vezes. O espectro Raman foi analisado e otimizado com os softwares Labspec 5 e OriginPro 8.0.

#### **4.2.2. Preparação da suspensão NTC-COOH/PSS**

Uma quantidade de 300mg dos nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos foram dispersos em 1l de solução aquosa de PSS 2% em massa, de acordo com o intervalo de concentrações avaliado por LOH *et al.* (2007) a fim de obter uma suspensão homogênea. Dois tipos de sistemas ultrassom foram utilizados para dispersar os nanotubos de carbono na solução de PSS (LOH *et al.*, 2007). Primeiramente, utilizou-se ultrassom de banho SONI TOP Modelo L402-A, onde o béquer contendo a suspensão foi imerso durante 2h. Em seguida, a suspensão foi colocada por 30min em ultrassom de ponta BRANSON Digital Sonifier 450, 20kHz, com amplitude de 40% (180W) e ciclo intermitente 40s ligado / 20s desligado. Foi utilizado banho de gelo para evitar aquecimento. Os parâmetros envolvidos na aplicação do ultrassom foram previamente avaliados e ajustados até que o aspecto da amostra se tornasse homogêneo.

Uma fração de 10ml foi separada e deixada em repouso absoluto para verificação qualitativa da estabilidade da suspensão. A amostra foi fotografada com máquina digital SONY Cyber-shot DSC-H55 após os períodos de 0h, 24h, 1 semana e 4 semanas.

### 4.2.3. Preparação do tecido de fibra de vidro

O tecido de fibra de vidro comercial, conforme adquirido, foi recortado nas dimensões 180mm x 240mm, atentando-se em selecionar uma área livre de defeitos, sem desprendimento dos feixes de fibra ou aberturas. A amostra foi inserida em um forno EDGCON 5P, da EDG Equipamentos, a  $(650 \pm 5)^\circ\text{C}$  durante 1h, a fim de remover por queima o tratamento comercial (*sizing*) das fibras de vidro. Em seguida, foi realizada etapa de limpeza ácida para remover os resíduos orgânicos presentes. Na etapa de limpeza, a amostra foi imersa em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , 20%v/v) e água deionizada (DI) à temperatura ambiente  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$  durante 24 horas. O material foi conduzido então para secagem em estufa a  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Com o objetivo de aumentar a concentração de hidroxilas na superfície da amostra, a amostra limpa foi imersa em 600ml de solução de peróxido de hidrogênio (30%v/v) e água deionizada (DI), à temperatura de  $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$  durante 45 min. Em seguida, foram adicionados por gotejamento 30ml de solução de hidróxido de amônio (30% v/v). Após 5min, a amostra foi aspergida com água DI e levada para estufa a  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  por 2h (MANSUR *et al*, 2008).

As fibras de vidro resultantes da etapa de preparação serão referenciadas neste trabalho como FV sem tratamento, ou seja, sem a presença do *sizing*. A eliminação do tratamento comercial foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em equipamento FEI Inspect S50, com voltagem de aceleração de 15kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra para minimizar os efeitos de carga.

### 4.2.4. Modificação das fibras de vidro pelo método *Layer-by-Layer*

A preparação da bancada para o procedimento *Layer-by-Layer* foi realizada utilizando-se três recipientes: o primeiro, dedicado à solução aquosa 2% em massa de PDDA, o

segundo, dedicado à água deionizada de lavagem e, o terceiro, dedicado à suspensão  $0,30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  NTC-COOH em PSS 2% em massa. Os recipientes utilizados são de material polipropileno e com dimensões (320x220x70)mm. Os volumes foram completados com os respectivos líquidos, de maneira que toda a área do tecido de fibra de vidro ficasse submersa, para uma deposição uniforme. Ao lado da bancada, um cilindro de nitrogênio com mangueira acoplada estava disponível para uso, bem como uma pisseta com água deionizada e um deionizador Direct-Q® 3 Millipore para reposição da água necessária.

O esquema do procedimento LbL realizado está representado na Figura 4.5. O substrato utilizado na deposição foi o tecido de fibras de vidro de dimensões 180mm x 240mm, após a etapa de remoção do tratamento comercial.

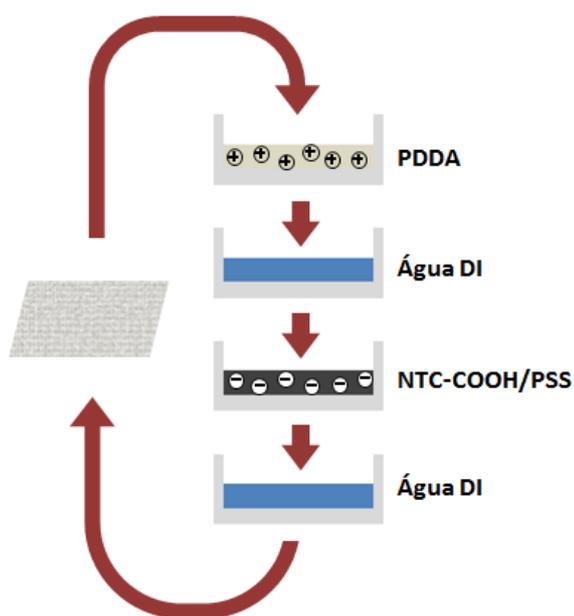


Figura 4.5 - Representação do procedimento *Layer-by-Layer* realizado.

Primeiramente, o tecido de fibra de vidro foi imerso na solução catiônica de PDDA por 5min. Em seguida, foi lavado com água DI durante 2min e levemente seco em corrente de nitrogênio por 1min, o que não foi representado na Figura 4.5 por simplificação. Após a deposição da primeira camada positivamente carregada, a amostra foi imersa na

suspensão aniônica de nanotubos de carbono funcionalizados em PSS por 5min, seguido de um novo ciclo de lavagem e secagem. A partir do terceiro ciclo de deposição, o tempo de imersão nas suspensões catiônica e aniônica foi alterado para 2min. Prosseguiu-se assim até o número de bicamadas desejado. Foram realizados dois procedimentos distintos com ciclos de deposição de cinco bicamadas e 20 bicamadas. Os recobrimentos resultantes desses procedimentos serão abreviados como (PDDA//NTC-COOH/PSS)<sub>n</sub>, em que n=5 ou n=20.

O procedimento LbL descrito acima foi realizado também com uma solução aquosa aniônica de PSS puro, sem a incorporação dos nanotubos de carbono, resultando em fibras de vidro com recobrimento (PDDA/PSS)<sub>20</sub>, para efeito comparativo.

As fibras de vidro serão referenciadas neste trabalho como:

- FV comercial: fibras de vidro comerciais conforme adquiridas
- FV sem tratamento: fibras de vidro após remoção do tratamento comercial (*sizing*)
- FV-5BL: fibras de vidro após deposição LbL de cinco bicamadas (PDDA//NTC-COOH/PSS)<sub>5</sub>
- FV-20BL: fibras de vidro após deposição LbL de 20 bicamadas (PDDA//NTC-COOH/PSS)<sub>20</sub>
- FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>: fibras de vidro após deposição LbL de 20 bicamadas (PDDA/PSS)<sub>20</sub>

#### **4.2.5. Caracterização das fibras de vidro**

##### *4.2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura*

A modificação da superfície das fibras por LbL foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que permite observar a presença de defeitos na deposição e a capacidade de cobrir homogeneamente a superfície independentemente do número de bicamadas (CAROSIO *et al.*, 2013). Também foi possível medir a espessura do

recobrimento obtido por MEV, por meio do corte transversal das fibras de vidro. Um equipamento JEOL JSM - 6360LV, com voltagem de aceleração de 15kV, foi utilizado nas análises, que foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. O Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB (Quanta FEG 3D FEI), com voltagem de aceleração de 5kV, foi utilizado para criar um recorte na fibra de vidro e mensurar a espessura do recobrimento com maior precisão. Foi utilizado feixe de gálio (30kV, 1nA) na ablação das amostras. Uma fina camada de platina foi depositada para minimizar os efeitos de carga.

#### *4.2.5.2. Análise Termogravimétrica*

A análise TGA das fibras de vidro foi realizada em equipamento EXSTAR TG/DTA 7200 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Utilizou-se atmosfera de ar para permitir a queima dos nanotubos de carbono presentes nos recobrimentos. Foram utilizados fluxo 30ml/min e taxa de aquecimento 10°C/min. A análise foi realizada de 25°C a 700°C.

#### *4.2.5.3. Espectroscopia Raman*

As fibras de vidro com deposição de 20 bicamadas (FV-20BL) foram também avaliadas por Espectroscopia Raman, utilizando o mesmo equipamento e parâmetros descritos na caracterização dos nanotubos de carbono. O objetivo foi confirmar a deposição dos NTCs na superfície das fibras, já que esses podem ter difícil visualização no MEV quando embebidos em uma matriz polimérica.

#### **4.2.6. Fabricação do compósito bidirecional**

Amostras de tecido de fibras de vidro na dimensão 180mm x 240mm foram recortadas em quatro partes de dimensão 80mm x 110mm, excluindo as bordas que se abriram e soltaram durante os procedimentos de limpeza e de deposição. Foram recortadas amostras dos tecidos FV sem tratamento, FV-5BL, FV-20BL e FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

Lâminas de polipropileno foram preparadas a partir de moldagem por compressão, utilizando um molde em alumínio de 80mm x 11mm e espessura de  $(0,4\pm 0,2)$ mm. Inicialmente,  $(3,7\pm 0,2)$ g de polipropileno granulado foi colocado sobre o molde frio, entre duas folhas de Kapton para que o material não ficasse aderido ao molde durante a desmoldagem. As placas de uma prensa CARVER Modelo 4386 foram pré-aquecidas a  $(220\pm 5)^\circ\text{C}$ .

Uma mínima pressão (próxima a zero) foi aplicada por 2min para manter o contato entre as placas e o molde. A pressão foi então aliviada a zero e retornou-se ao contato por 30s. Em seguida a pressão foi aumentada em 1ton a cada 30s, até o valor de 6ton, em que permaneceu por 1min. O gráfico da Figura 4.6 mostra a pressão aplicada *versus* o tempo de experimento. O molde foi então removido da prensa quente e resfriado livremente em temperatura ambiente  $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ . Esse procedimento possibilitou obter diversas lâminas de polipropileno puro, para posterior empilhamento com os tecidos de fibra de vidro cortados na mesma dimensão.

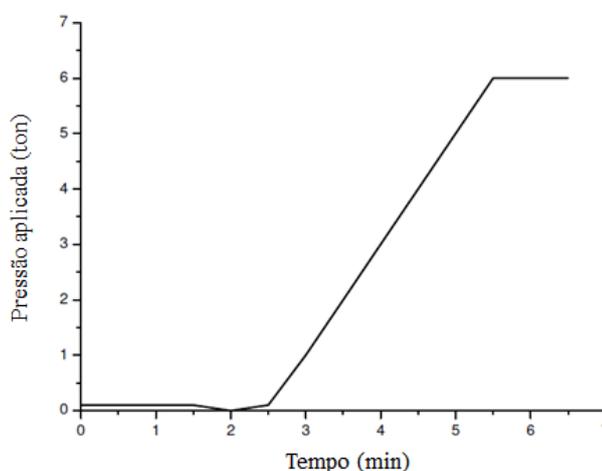


Figura 4.6 - Gráfico da pressão aplicada *versus* tempo de experimento para prensagem dos filmes de polipropileno a  $220^\circ\text{C}$ .

O compósito de polipropileno com fibras de vidro foi preparado a partir de moldagem por compressão, utilizando-se um molde em aço SAE 1020 de 80mm x 11mm e espessura de  $(2,0\pm 0,2)$ mm. Inicialmente, cinco lâminas de polipropileno foram intercaladas com quatro camadas de tecido de fibra de vidro sobre o molde frio, entre

duas folhas de Kapton. As camadas de tecido de fibra de vidro foram simetricamente posicionadas em relação ao plano médio do laminado. As placas da prensa CARVER Modelo 4386 foram pré-aquecidas a  $(210\pm 5)^{\circ}\text{C}$ .

O molde foi levado à prensa quente e uma mínima pressão (próxima a zero) foi aplicada por 2min30s para manter o contato entre as placas e o molde. A pressão foi então aliviada a zero e retornou-se ao contato por 30s. Em seguida a pressão foi aumentada em 1ton a cada minuto, até o valor de 6ton, em que permaneceu por 1min30s. O molde foi então removido da prensa quente e resfriado em prensa fria SAGEC Modelo SGPL, que se encontrava em temperatura ambiente  $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ , na pressão de 4ton durante 15min. O gráfico da Figura 4.7 mostra a pressão aplicada *versus* o tempo de experimento.

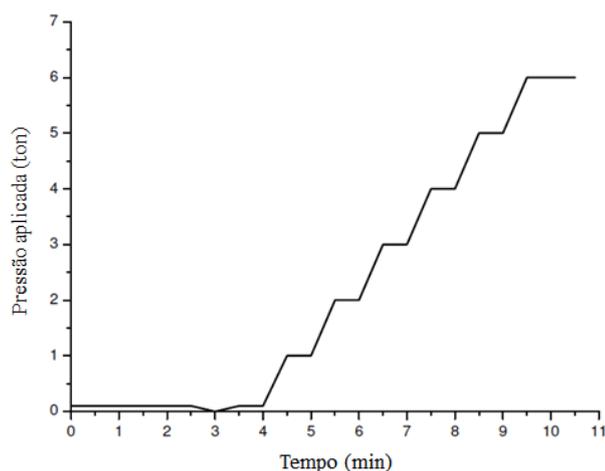


Figura 4.7 - Gráfico da pressão aplicada *versus* tempo de experimento para prensagem dos compósitos de polipropileno e fibras de vidro a  $210^{\circ}\text{C}$ .

## 4.2.7. Caracterização dos compósitos

### 4.2.7.1. Propriedades térmicas

Análise calorimétrica foi realizada por meio de DSC em equipamento EXSTAR DSC 7020 do Laboratório de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) da UFMG. Foram utilizadas amostras de 9-10mg em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de

aquecimento de 10°C/min. A análise foi realizada de 20°C a 220°C. O software OriginPro 8.0 foi utilizado para a plotagem e análise dos gráficos. Os termogramas foram utilizados para avaliar os principais parâmetros térmicos, como a temperatura ( $t_f$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e o grau de cristalização dos diferentes compósitos. A cristalinidade relativa ( $X_c$ ) foi calculada de acordo com a equação 1:

$$X_c = 100 \cdot \left( \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \right) \quad (1)$$

em que  $\Delta H_f^0 = 207\text{J/g}$  é o valor teórico para a entalpia de fusão do polipropileno totalmente cristalino (RUSSO *et al.*, 2013).

#### 4.2.7.2. Densidade aparente

A densidade dos compósitos foi medida de acordo com a norma ASTM D792 - Método A. O fluido de imersão foi água destilada a 23°C. Uma balança digital SARTORIUS 2006 MP, de resolução  $10^{-4}\text{g}$ , foi utilizada para as medições de massa. As medições foram feitas em três corpos de prova para cada compósito fabricado. As dimensões dos corpos de prova foram 12,7mm x 50,0mm x 2,0mm. A massa aproximada dos corpos de prova foi de 1,3g, dentro do intervalo de 1g a 50g estabelecido na norma de referência. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais da FCA Fiat Chrysler Automobiles, em Betim, Minas Gerais.

#### 4.2.7.3. Teor dos constituintes

A determinação do teor dos constituintes foi realizada de acordo com a norma ASTM D3171 (processo G, matriz calcinada em mufla). Neste ensaio, as amostras foram pesadas e levadas a um forno na temperatura de 650°C durante 1 hora. Após a queima, as amostras foram resfriadas em dessecador e novamente pesadas. Mediu-se então a massa de fibra de vidro restante após a queima, sendo possível calcular a fração mássica do reforço e da resina. Utilizando-se a densidade teórica da fibra de vidro ( $2,60\text{g/cm}^3$ ), do polipropileno ( $0,90\text{g/cm}^3$ ) e as densidades obtidas para os compósitos, calculou-se a fração em volume de fibras e o teor de vazios. Os ensaios foram realizados no

Laboratório de Engenharia de Materiais da FCA Fiat Chrysler Automobiles, em Betim, Minas Gerais.

#### 4.2.7.4. *Morfologia da fratura*

A morfologia da fratura após o rompimento do compósito é intimamente relacionada à adesão da interface (CHEN *et al.*, 2014) e foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura, em equipamento FEI Inspect S50, 15kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG. Uma fina camada de platina foi depositada sobre a amostra para minimizar os efeitos de carga. As amostras de dimensões 12,7mm x 50,0mm x 2,0mm foram criofraturadas mergulhando-as por 30min em nitrogênio líquido.

#### 4.2.7.5. *Caracterização mecânica*

A caracterização mecânica dos compósitos com as fibras de vidro modificadas e com as fibras comerciais foi realizada por meio do Ensaio de Flexão, que forneceu as curvas de tensão *versus* deformação, sendo possível determinar a Resistência à Flexão e o Módulo de Elasticidade na Flexão. No mínimo cinco corpos de prova de dimensões 12,7mm x 50,0mm foram usinados a partir das placas dos compósitos, de espessura 2,0mm. As laterais dos mesmos foram lixadas e polidas pelas técnicas comuns de metalografia.

Os Ensaio foram realizados de acordo com a norma ASTM D790, procedimento A, à temperatura de  $(25\pm 5)^{\circ}\text{C}$ , na direção da superfície da amostra (*flat wise*). Foi utilizada uma máquina de ensaio universal INSTRON 5965, equipada com dispositivo para ensaio de flexão em três pontos, com célula de carga de 5kN e velocidade de carregamento igual a 0,90mm/min. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais da FCA Fiat Chrysler Automobiles, em Betim, Minas Gerais.

# CAPÍTULO 5

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos materiais

#### 5.1.1. Caracterização do PDDA

A Figura 5.1 apresenta o termograma de TG e DTG para o PDDA. Nota-se uma perda de massa contínua no intervalo de temperatura analisado. O primeiro evento, até 220°C, com perda de 7,1% da massa inicial, pode ser associado à perda de umidade, já que o PDDA é hidrofílico e assim tende a absorver a umidade do ambiente. O segundo evento, referente ao pico estreito máximo na DTG, a 320°C, pode ser relacionado ao primeiro estágio de decomposição térmica do PDDA. A decomposição ocorre em três estágios a partir de então (Tabela V.1). A análise comprova a estabilidade térmica na temperatura de 210°C, na qual o compósito com as fibras de vidro modificadas será fabricado.

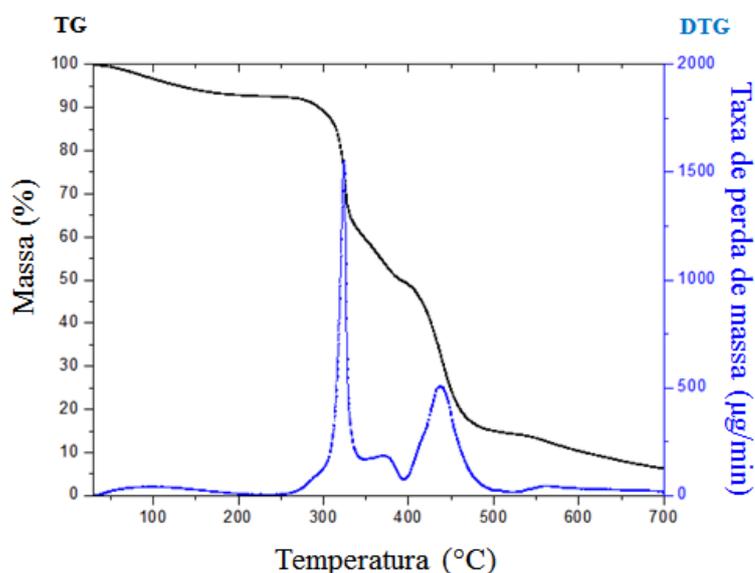


Figura 5.1 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para o PDDA.

Tabela V.1 - Dados da decomposição térmica do PDDA obtidos a partir da curva TG.

Estágio	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
1	28	220	7,10	
2	220	340	31,26	
3	340	395	11,50	
4	395	505	34,39	
5	505	700	8,42	7,33

### 5.1.2. Caracterização do PSS

Analisando o termograma de TG e DTG para o PSS na Figura 5.2, uma perda de massa contínua é observada no intervalo de temperatura analisado. O primeiro evento, com perda de 8,15% da massa inicial (Tabela V.2), pode ser associado à remoção de umidade, já que o PSS é um composto hidrofílico e sua forma em pó pode absorver facilmente água do meio ambiente. O segundo, terceiro e quarto eventos correspondem a perdas de 11,56%, 8,82% e 7,97%, respectivamente, e podem ser associados à degradação térmica do PSS. Ao final da análise, a 700°C, um resíduo de 63,5% da massa inicial permanece. Esse valor elevado pode ser atribuído à presença de sódio Na<sup>+</sup> na estrutura, que forma subprodutos inorgânicos de alta estabilidade (VILLETTI *et al.*, 2002). A análise comprova a estabilidade térmica na temperatura de 210°C, na qual o compósito com as fibras de vidro modificadas será fabricado.

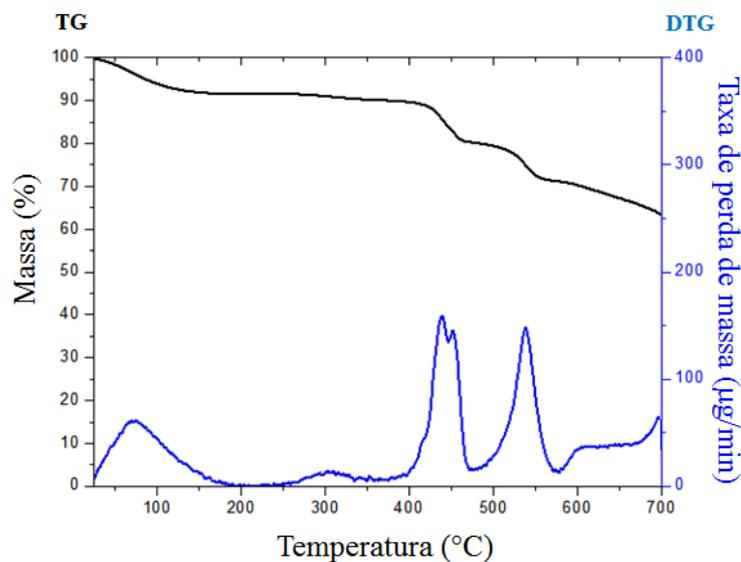


Figura 5.2 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para o PSS.

Tabela V.2 - Dados da decomposição térmica do PSS obtidos a partir da curva TG.

Estágio	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
1	23	188	8,15	
2	188	440	11,56	
3	440	535	8,82	
4	535	700	7,97	63,50

### 5.1.3. Caracterização dos nanotubos de carbono funcionalizados

A Figura 5.3 refere-se ao termograma TG, em atmosfera de ar, dos nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos, conforme foram adquiridos. O primeiro estágio de perda de massa, referente a 8,07% em relação à massa inicial, é observado até 100°C e pode ser associado à remoção de umidade da amostra. Uma perda de 10,36% é verificada entre 100°C e 420°C e pode estar relacionada à decomposição dos grupos ácidos na superfície dos nanotubos de carbono. É esperado que grupos funcionais contendo oxigênio se decomponham com a evolução concomitante de dióxido de carbono, monóxido de carbono e água. Grupos carboxílicos

se decompõem em dióxido de carbono e água entre 200°C e 600°C (AGHABOZORG *et al.*, 2010). O valor encontrado confere com a informação do fabricante, que declara funcionalização superior a 8% em massa. O pico DTG mais proeminente na curva, de 420°C a 620°C, é referente à total decomposição térmica dos nanotubos de carbono em atmosfera de ar. O resumo dos dados pode ser visualizado na Tabela V.3.

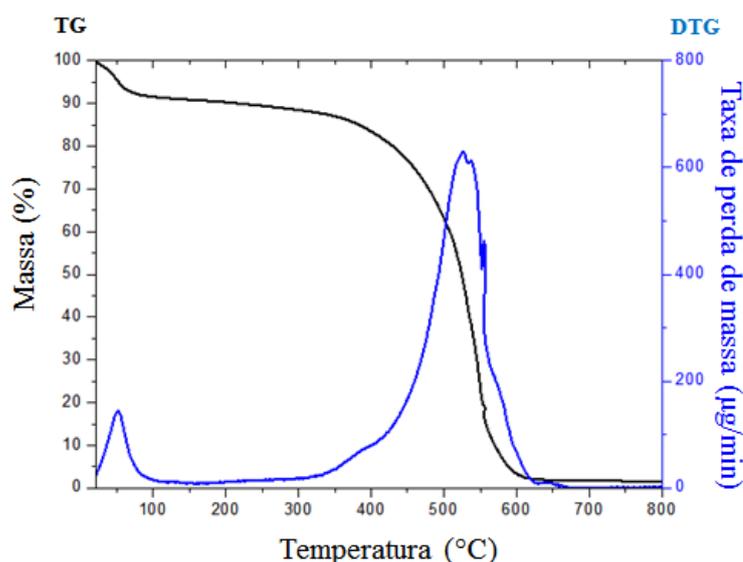


Figura 5.3 - Curvas termogravimétricas TG e DTG para os NTC-COOH adquiridos.

Tabela V.3 - Dados da decomposição térmica do NTC-COOH em ar obtidos a partir da curva TG.

Estágio	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Perda de massa (%)	Massa residual (%)
1	20	100	8,07	91,93
2	100	420	10,36	81,57
3	420	800	80,05	1,52

A presença dos grupos carboxílicos pode ser comprovada pela observação, no espectro de FTIR da Figura 5.4, dos picos  $1720\text{cm}^{-1}$  e  $1226\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos

estiramentos assimétricos C=O e C-O-C, respectivamente (AGHABOZORG *et al.*, 2010). A configuração da amostra de nanotubos de carbono, em pó muito fino, pode justificar o baixo sinal adquirido no modo de reflexão total atenuada (ATR) e a inversão dos picos no espectro resultante.

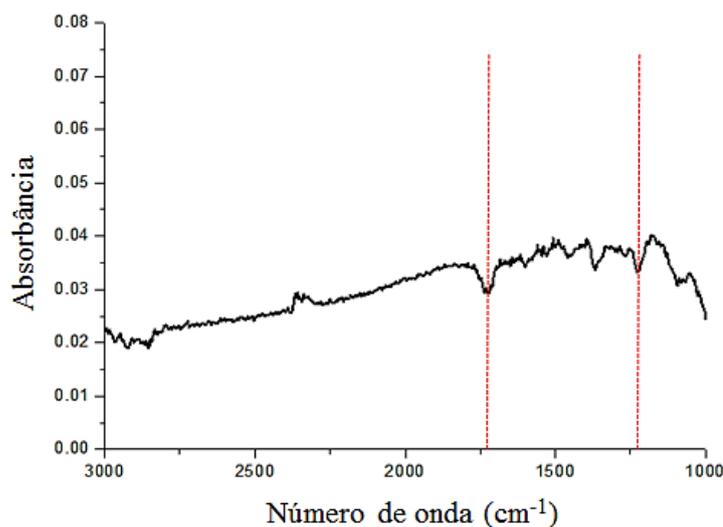


Figura 5.4 - Espectro FTIR para NTC-COOH.

## 5.2. Dispersão NTC-COOH/PSS

Antes da aplicação de ultrassom na dispersão de nanotubos de carbono em PSS, agregados de nanotubos foram inicialmente sendo depositados em direção ao fundo do béquer. Após 2h30 em ultrassom, de acordo com o procedimento descrito na Metodologia, a suspensão tornou-se homogeneamente escura e uma inspeção mais próxima mostrou que agregados não foram encontrados na parte inferior do tubo. Uma tira de filtro de papel, abertura 8 $\mu$ m, foi mergulhada na suspensão e também não indicou nenhum ponto visível.

A suspensão obtida foi utilizada nos procedimentos LbL nos dias seguintes à sua preparação, todavia avaliou-se durante quatro semanas o aspecto visual de uma fração de 10ml que foi separada e deixada em repouso absoluto. Após esse período, observou-

se a permanência do aspecto homogêneo, sem agregados visíveis ou sedimentação. A Figura 5.5 mostra o estado de dispersão da amostra em função do tempo. A indicação de 0h é referente à amostra logo após o término da aplicação do ultrassom.

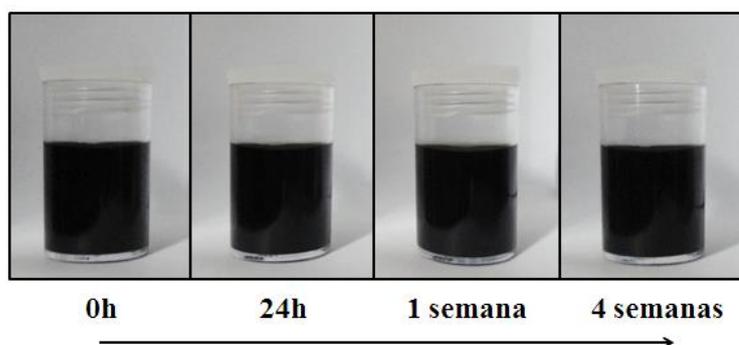


Figura 5.5 - Estado de dispersão da amostra em função do tempo.

Em contraste, os nanotubos em água continuaram coagulados após a aplicação do ultrassom e mesmo após 2h30 não dispersaram de forma homogênea (Figura 5.6).



Figura 5.6 - NTC-COOH em água.

Nanotubos de carbono em suspensão representam um sistema estável cineticamente ao invés de termodinamicamente. Assim, sedimentação e agregação podem ocorrer com o tempo (XIN *et al.*, 2013). Como a dispersão foi um estágio intermediário neste trabalho e os nanotubos foram utilizados logo em seguida, na etapa de deposição LbL, o período de estabilidade observado pode ser suficiente.

A boa dispersão de nanotubos de carbono em PSS pode ser explicada pela presença de anéis aromáticos, que possuem uma afinidade forte por superfícies gráficas via  $\pi$ -*stacking*. Dispersantes eficazes típicos são polímeros formados por unidades repetitivas de uma cadeia alquil e anéis aromáticos, explorando tanto o  $\pi$ -*stacking* na superfície

dos NTCs quanto atrações de Van der Waals entre a parte hidrofóbica da superfície do nanotubos e as regiões alquil (DI CRESCENZO *et al.*, 2014).

Tanto moléculas pequenas quanto polímeros de alto peso molecular têm sido utilizados como dispersantes eficazes, devido à presença de anéis aromáticos. Um exemplo de grande similaridade química com o PSS é o surfactante de baixo peso molecular NaDDBS (dodecilbenzenossulfonato de sódio). O NaDDBS é conhecido como um surfactante iônico eficaz na dispersão de nanotubos e apresenta, assim como o PSS, um anel benzênico seguido de um grupo negativamente carregado,  $\text{SO}_3^-$ . O espaço entre os anéis de benzeno e a superfície dos nanotubos é grande o suficiente para acomodar os grupos carregados  $\text{SO}_3^-$  (ISLAM *et al.*, 2003). Sua fórmula molecular e a representação esquemática da sua adsorção na superfície de um nanotubo de carbono podem ser vistas na Figura 5.7.

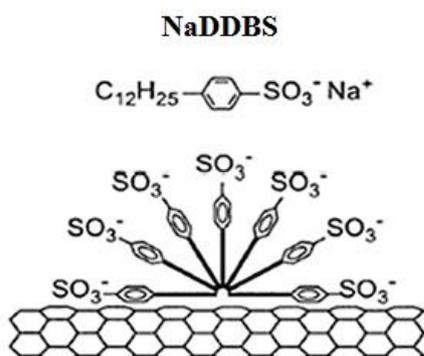


Figura 5.7 - Representação da adsorção do NaDDBS na superfície de um NTC. O NaDDBS é um agente de dispersão eficaz devido à presença de anéis de benzeno (ISLAM *et al.*, 2003).

### 5.3. Preparação das fibras de vidro comerciais

A eliminação do *sizing* das fibras de vidro comerciais foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 5.8 mostra a fibra de vidro comercial, quando se utilizou magnificação de 10.000 vezes. O diâmetro médio da fibra é de 15 $\mu\text{m}$ . Nota-se a presença de um recobrimento homogêneo ao longo de toda a superfície, com alguns relevos mais proeminentes. O tratamento superficial em fibras comerciais já era

esperado. Esse é comumente realizado visando proteger as fibras da abrasão durante processamento e pode auxiliar na promoção da adesão fibra-matriz através do efeito de acoplamento. Fibras destinadas à fabricação de tecidos são recobertas ainda com material lubrificante visando facilitar o processo de trançagem. A formulação acaba por ser feita de maneira empírica e é segredo do fabricante (RIUL, 2009; SIDDIQUI *et al.*, 2009).

A Figura 5.9 mostra a fibra de vidro após as etapas de limpeza e hidrofilição, constituídas pelos tratamentos térmico e químico descritos na seção 4.2. O aspecto geral observado na superfície da fibra é liso e limpo, com presença de pequenos pontos em relevo. As linhas retas nas bordas sugerem a ausência de um recobrimento. Logo, considera-se que a eliminação do *sizing* foi bem sucedida.

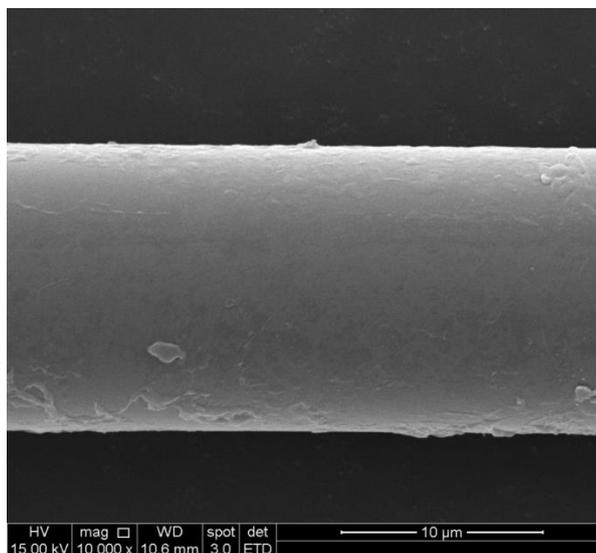


Figura 5.8 - Imagem MEV da fibra de vidro comercial adquirida.

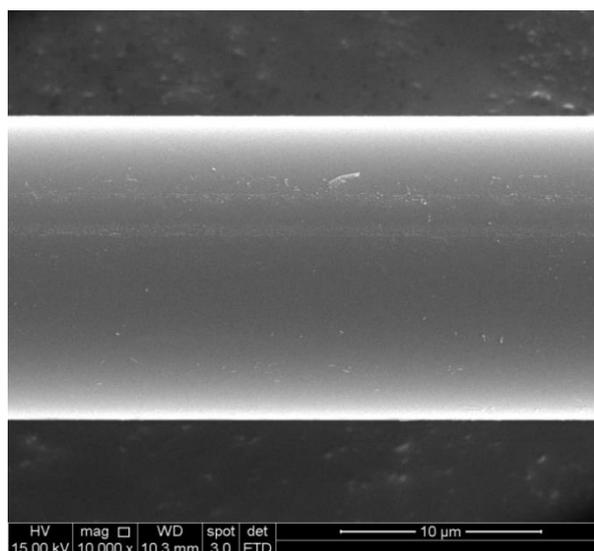


Figura 5.9 - Imagem MEV da fibra de vidro sem tratamento.

## 5.4. Modificação de fibras de vidro pela técnica LbL

### 5.4.1. Parâmetros da deposição LbL

#### 5.4.1.1. Concentração dos constituintes

Foi escolhida solução aquosa de PDDA como constituinte do procedimento LbL, de acordo com trabalhos de autores diversos que relatam sua utilização como polication, devido à presença de radical fortemente catiônico (CUI; LEE, 2011; CRISP; KOTOV, 2003; LIN; RENNECKAR, 2011). Optou-se neste trabalho por uma concentração de 2% m/m, por ser intermediária àquelas pesquisadas na Literatura, que variam de 1% a 5% m/m. A solução resultante apresentou-se incolor (Figura 5.10a). A concentração de 5% m/m foi avaliada previamente mergulhando o tecido de fibra de vidro na solução, aparentemente mais viscosa, o que aumentou a impregnação da solução no tecido de fibra de vidro, dificultando o processo de lavagem.

A mesma concentração foi escolhida para a produção de uma solução aquosa de PSS (Figura 5.10b). O PSS é utilizado em diversos sistemas LbL por ser um polieletrólito aniônico forte. Os valores de concentração do PSS nos procedimentos LbL estudados

variam entre 0,2% e 5% em massa (CUI;LEE, 2011; WANG *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2006). A solução de 2% em massa, intermediária a tais valores, foi utilizada como meio de se conseguir uma suspensão estável e negativamente carregada de nanotubos de carbono. Soluções concentradas são necessárias para uma adsorção adequada, para exceder a concentração crítica (*threshold*) e reverter a polaridade de cargas de cada camada adsorvida. A concentração crítica para o PSS se encontra em torno de  $10^{-7}$  mol/l. Acima deste limite, a concentração se torna irrelevante para a adsorção; entretanto, pode resultar em um aumento da espessura das monocamadas (DE VILLIERS *et al.*, 2011).

A concentração de nanotubos de carbono dispersos na solução de PSS neste trabalho foi de  $0,30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Tal valor foi obtido após tentativas prévias de dispersão em concentrações de  $0,25\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a  $0,80\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , conforme relatado por LOH *et al.* (2007). O sucesso da dispersão em um valor mais baixo de concentração pode ser explicado pela utilização de um PSS com menor massa molar ( $M_m \sim 70.000\text{g/mol}$ ) que aquele utilizado no trabalho de referência ( $M_m \sim 1.000.000\text{g/mol}$ ). Polímeros de alta massa molar tendem a suspender mais nanotubos de carbono devido a suas longas cadeias poliméricas e ao tamanho de seus grupos hidrofílicos, que melhoram a estabilização estérica (LOH *et al.*, 2007). Após a aplicação de ultrassom na suspensão de nanotubos de carbono  $0,30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  em PSS, a suspensão adquiriu forte coloração escura (Figura 5.10c), sem agregados visíveis.

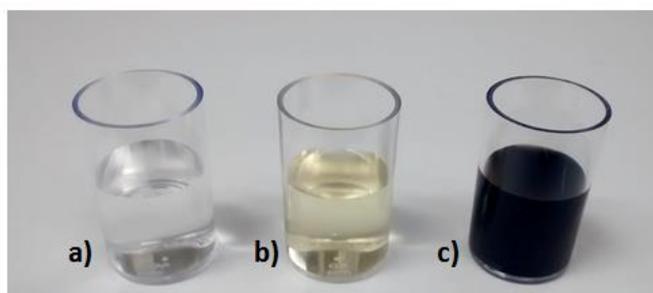


Figura 5.10 - a) solução aquosa 2% m/m de PDDA; b) solução aquosa 2% m/m de PSS; c) suspensão  $0,30\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  de NTC-COOH em PSS 2% m/m após aplicação de ultrassom.

#### 5.4.1.2. Tempo de imersão

O tempo de imersão do substrato nos polieletrólitos é um parâmetro bastante variável quando se compara diferentes procedimentos LbL na Literatura. A maioria dos procedimentos pesquisados utiliza tempos de imersão entre 5min e 20min. Um sistema multicamadas de PDDA/PSS foi obtido por WANG *et al.* (2013) utilizando tempos de imersão de 5min. Um procedimento similar foi escolhido neste trabalho. Entretanto, como a deposição foi realizada manualmente e objetivou-se um número maior de camadas, optou-se por uma redução no tempo de imersão a partir da segunda bicamada (de 5min para 2min), a fim de tornar viável o tempo total de experimento.

KIM e DAVIS (2014) adotam estratégia similar em procedimento LbL tricamada, onde o primeiro ciclo de deposição é realizado com tempo de imersão de 5min, e os ciclos seguintes utilizam 1min de imersão. De acordo com trabalho de YANG *et al.* (2010), na deposição de nanopartículas, tempos inferiores a 1min parecem gerar filmes similares em relação à espessura e estrutura, o que seria um grande passo na busca por deposições mais rápidas de filmes LbL multifuncionais e um ponto chave em aplicações comerciais.

#### 5.4.1.3. Número de camadas

De acordo com a Literatura investigada, deposições LbL utilizaram 4 bicamadas ou mais para alcançar uma melhoria significativa de propriedades diversas. Esse valor pode atingir até algumas centenas de bicamadas, no caso das propriedades mecânicas (PATRO; WAGNER, 2011).

Neste trabalho, optou-se por avaliar 5 bicamadas, que exige menor tempo total de experimento, fator importante para aplicações comerciais. A fim de obter um revestimento mais espesso e avaliar a influência do aumento do número de camadas na resistência do compósito final, 20 bicamadas também foram investigadas. Valores superiores não foram testados, pois o experimento se limitou a um tempo total viável

para o procedimento manual. A ordem de centenas de bicamadas poderia ser atingida com uma automatização do processo.

#### **5.4.2. Procedimento LbL**

Logo ao início do procedimento LbL, o pH foi medido próximo a 6,5 para a solução de PDDA e também para a suspensão de nanotubos de carbono em PSS. Não foi realizado controle de pH ao longo do procedimento. O primeiro minuto da lavagem foi realizado com auxílio de pisseta, pois o tecido de fibra se apresentava encharcado após a imersão, com grande quantidade de solução aderida. Isso provocou uma perda de solução, que foi sendo reposta ao volume original ao longo do experimento. Após a imersão por 1min em água DI, a solução de descarte apresentou coloração levemente acinzentada, indicando que alguns dos nanotubos ainda estavam fracamente ligados ou não ligados.

Ao longo das subsequentes imersões, observou-se um escurecimento gradativo da amostra. A solução de PDDA permaneceu com sua coloração clara original e sem presença de pontos escuros, o que sugere que não houve contaminação entre as soluções e que a lavagem foi eficaz, ou seja, apenas os nanotubos fortemente ligados permaneceram nas fibras de vidro. Não foi observada, durante a deposição, a presença de aglomerados visíveis de nanotubos de carbono, indicando uma boa estabilidade da suspensão em PSS.

As amostras finais apresentaram uma coloração cinza escuro sem aglomerados visíveis, que não se alterou após imersão em água ou esfregamento. Isso sugere a retenção adequada dos nanotubos de carbono nas fibras. Em contrapartida, diferentes regiões do mesmo tecido apresentaram variações na tonalidade, o que pode estar associado a variações da concentração de nanotubos na amostra resultantes do processo de imersão. A amostra com 20 bicamadas tornou-se nitidamente mais escura que a amostra com cinco bicamadas, sugerindo uma maior quantidade de nanotubos de carbono depositados.

## 5.5. Caracterização das fibras de vidro

### 5.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Após o procedimento LbL, as fibras de vidro FV-5BL, FV-20BL e FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub> foram analisadas por MEV, conforme ilustrado na Figura 5.11. É possível observar, na superfície da amostra FV-5BL, a presença de nanotubos de carbono dispersos, com algumas aglomerações em cordas. A aparência geral da fibra ainda é lisa, preservando as linhas retas nas bordas, similar às fibras sem tratamento comercial. Isso pode ser associado com o recobrimento fino e não homogêneo observado na seção transversal (Figura 5.12a).

A morfologia da superfície foi alterada significativamente após a deposição com 20 bicamadas e incorporação dos nanotubos de carbono. Um notável aumento na rugosidade da superfície é observado, com a formação de um recobrimento mais espesso ao longo da fibra. A seção transversal para a fibra FV-20BL pode ser visualizada na Figura 5.12b.

Já as fibras FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub> também apresentaram um recobrimento mais espesso do que as amostras FV-5BL, entretanto com aspecto liso em comparação às amostras FV-20BL, que possuem os nanotubos de carbono. O mesmo efeito foi relatado em trabalho de GAO *et al.* (2008), em que os autores verificaram que recobrimentos em fibras de vidro com nanotubos de carbono apresentaram uma textura que não é observada no recobrimento polimérico do *sizing*, alcançando um grande aumento de rugosidade. A rugosidade pode ser útil na melhoria das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos, devido ao efeito de ancoragem mecânica (FERESEN BET *et al.*, 2007).

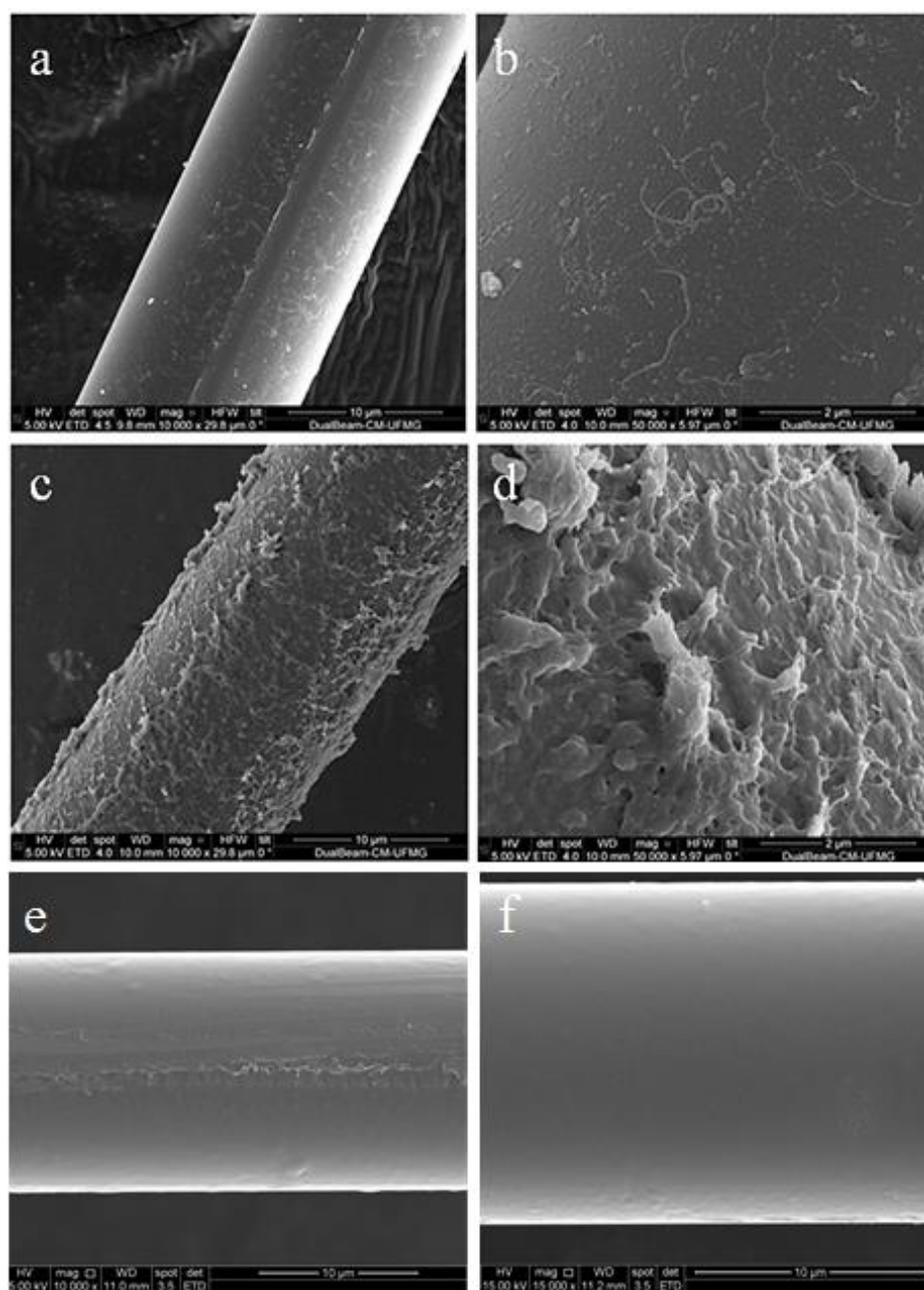


Figura 5.11 - Imagem MEV para: a,b) FV-5BL; c,d) FV-20BL; e,f) FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

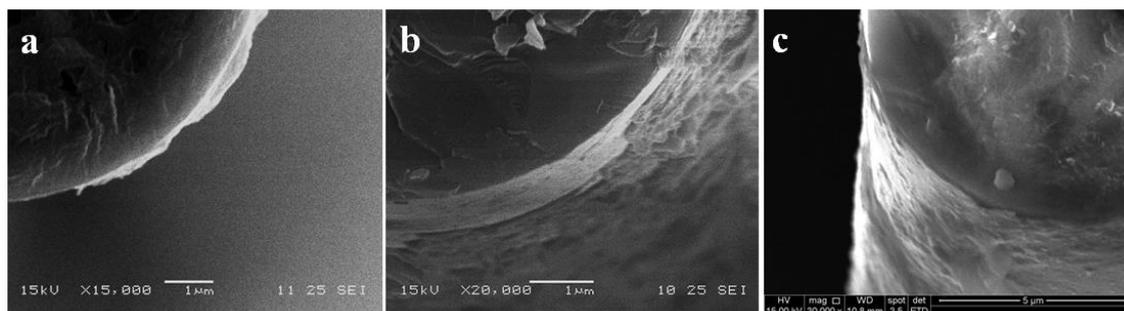


Figura 5.12 - Imagem MEV para seção transversal: a) FV-5BL; b) FV-20BL; c) FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

A análise por meio de Microscópio Eletrônico de Varredura FEG com Sistema de Nanofabricação FIB possibilitou realizar um recorte de dimensões controladas sobre as fibras de vidro, a fim de mensurar a espessura do nano recobrimento. As imagens com o corte e as medições de espessura estão ilustradas na Figura 5.13.

Analisando tanto a seção transversal por quebra (Figuras 5.12) e as seções do recorte por FIB (Figura 5.13), a espessura média do recobrimento relativa a cinco bicamadas LbL pode ser estimada na faixa de 100-200nm. Já para as amostras FV-20BL, a espessura é maior e se encontra na faixa de 400-500nm. As amostras com 20 bicamadas e sem a incorporação de NTCs, FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>, apresentaram espessura intermediária, em torno de 300nm. Para todos os casos houve variações de espessura ao longo do recobrimento e entre diferentes amostras.

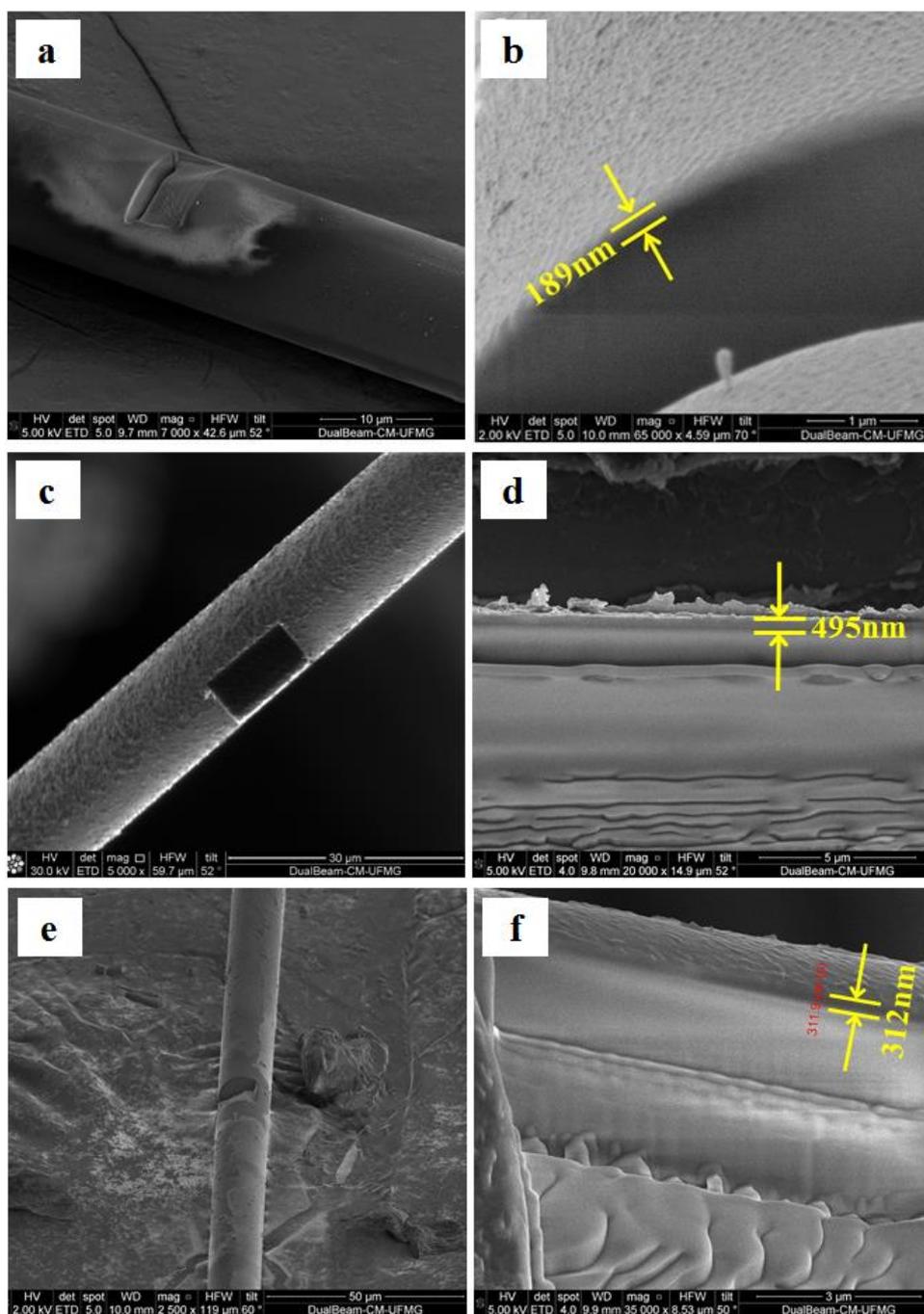


Figura 5.13 - Imagens MEV-FEG FIB da ablação e seção transversal: a,b) FV-5BL; c,d) FV-20BL; e,f) FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

Os valores obtidos se encontram na mesma ordem de grandeza relatada por autores que recobriram fibras de vidro com nanocompósitos por outros métodos. Em MA *et al* (2013), a espessura de um recobrimento nanocompósito de nanotubos de carbono e epóxi, obtido por método de impregnação em banho com um sistema de rolos, foi

mensurada em torno de 400nm por análise MEV. Em trabalhos similares, SIDDQUI *et al.* (2009) obtiveram espessuras inferiores a 1 $\mu$ m e GODARA *et al.* (2010) obtiveram recobrimento não uniforme de espessura de 1-2 $\mu$ m.

É conhecido que alterações na carga eletrostática de soluções utilizadas em sistemas LbL, via adição de íons ou mudanças de pH, afetam a interação dos polieletrólitos e o crescimento das multicamadas. Em geral, um aumento na densidade de cargas resulta em um aumento da espessura do filme, devido a uma compensação de cargas do polieletrólito, resultando em uma estrutura mais globular em vez de estendida (DE VILLIERS *et al.*, 2011). Sugere-se assim que a maior espessura encontrada para o recobrimento das amostras FV-20BL, em comparação às amostras FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>, deve-se à incorporação dos NTCs funcionalizados com cargas negativas, que aumentam a densidade de cargas e alteram o pH da suspensão aniônica.

### 5.5.2. Análise Termogravimétrica

As curvas TG para os cinco sistemas de fibras de vidro estão inseridas na Figura 5.14. No intervalo de temperatura analisado, são observadas pequenas flutuações de massa para as fibras de vidro sem tratamento e FV-5BL. Tais flutuações apresentam-se dentro de um intervalo de 0,5%, que é inferior à sensibilidade do equipamento. Sendo assim, não podem ser tomadas conclusões exatas a respeito do percentual em massa de revestimento sobre as fibras recobertas com cinco bicamadas. Já as fibras de vidro sem tratamento, de fato, não deveriam apresentar variações de massa, pois a limpeza constituída de queima a 650°C, associada ao tratamento ácido, eliminou o revestimento comercial, conforme evidenciado pela análise de MEV.

As amostras FV-20BL apresentaram na curva TG perda de 6,1% de massa em base seca (calculado considerando a perda de umidade até 100°C), que pode ser atribuído ao percentual em massa aproximado para o recobrimento LbL contendo os polímeros PDDA e PSS e os nanotubos de carbono. Entretanto, acredita-se que esse valor é menor que o real, já que a queima do PSS a 700°C leva à formação de subprodutos inorgânicos

de alta estabilidade (VILLETTI *et al.*, 2002) apresentando massa residual em torno de 60%, conforme verificado em análise termogravimétrica no presente trabalho.

As amostras FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub> apresentaram valor de perda de massa igual a 3,3% em base seca. O valor é inferior àquele da amostra FV-20BL, em que os nanotubos de carbono estão presentes. Não é possível inferir que essa diferença encontrada seja igual ao teor de NTCs no recobrimento das amostras FV-20BL. Além de uma possível variação do teor mássico de recobrimento entre diferentes partes do tecido de fibra (já que a análise TG é realizada com valores inferiores a 10mg de amostra), diferenças experimentais e de composição dos polieletrólitos podem levar a um crescimento diferenciado das multicamadas poliméricas, conforme explicado na seção anterior, e assim, a um teor mássico maior encontrado para o recobrimento das amostras FV-20BL.

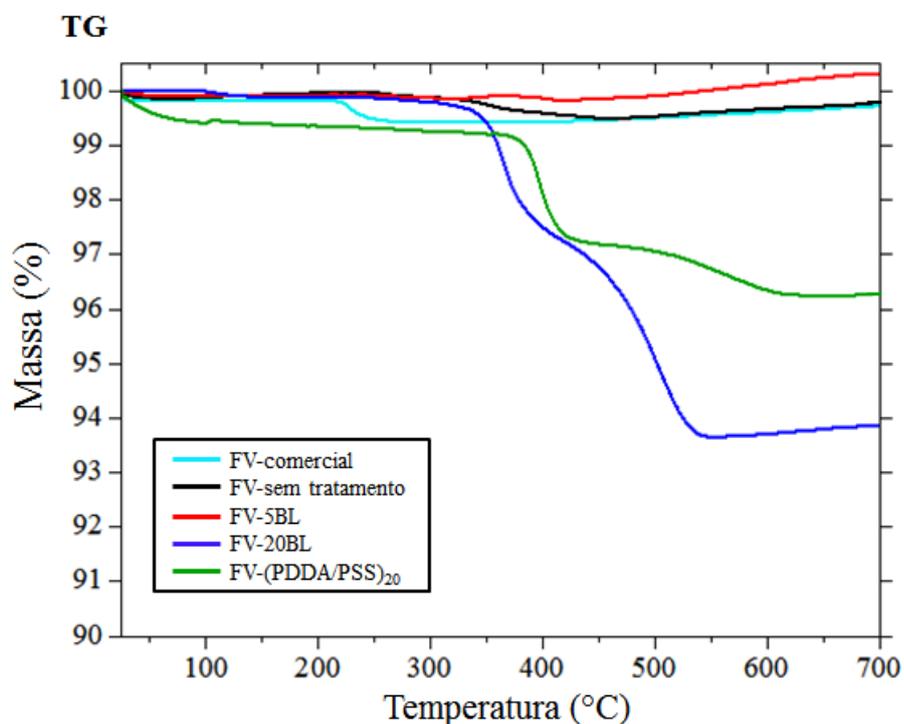


Figura 5.14 - Curvas TG para FV comercial, FV sem tratamento, FV-5BL, FV-20BL e FV-(PDDA-PSS)<sub>20</sub>.

### 5.5.3. Análise por Espectroscopia Raman

A visualização de nanotubos de carbono individuais é difícil quando esses estão embebidos em um recobrimento polimérico. Assim, a espectroscopia Raman, uma útil ferramenta na caracterização de nanotubos, foi empregada para demonstrar o sucesso da deposição de NTCs na superfície das fibras de vidro. Os espectros Raman para os nanotubos de carbono funcionalizados (NTC-COOH) e para as fibras de vidro modificadas com 20 bicamadas com NTCs por meio do método LbL (FV-20BL) são apresentados na Figura 5.15. Três bandas características de nanotubos de carbono foram identificadas. A banda D, relativa à desordem induzida, pode ser visualizada em  $1326\text{cm}^{-1}$ . Em nanotubos de carbono multicamadas, a banda D é originada a partir dos defeitos nas paredes dos tubos. A banda G, que representa as vibrações *in-plane* e da estrutura grafítica cristalina do carbono  $\text{sp}^2$ , é exibida em  $1580\text{cm}^{-1}$  e a banda D\*, associada ao primeiro *overtone* do modo D, é encontrada em  $2645\text{cm}^{-1}$  (THEODORE *et al.*, 2011).

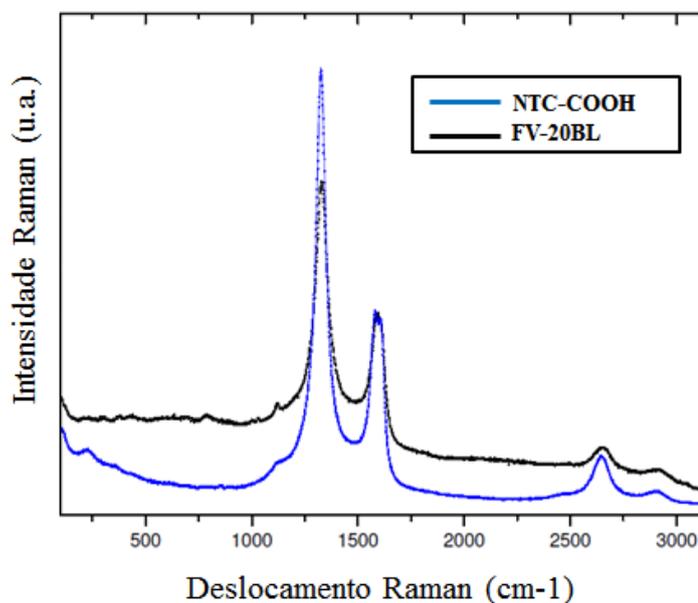


Figura 5.15 - Espectros Raman para NTC-COOH e FV-20BL.

### 5.6. Fabricação do compósito bidirecional

Para fabricação do compósito, inicialmente foram preparadas diversas lâminas de polipropileno por moldagem por compressão. A massa final de cada lâmina variou entre 3,00g e 3,50g, apesar de a massa inicial de polipropileno no molde ter sido de  $(3,7\pm 0,1)$ g. Sendo assim, foram selecionadas apenas lâminas de massa 3,20g a 3,30g, já que esse intervalo foi o mais recorrente, para restringir a variação de massa que poderia causar diferenças no teor de fibras entre cada compósito.

Na fabricação do compósito, observou-se que o tecido de fibra de vidro, por não estar costurado ou fixo ao molde, deslizou dentro da massa de resina, resultando em algumas amostras com elevada perda na orientação da fibra ou total deslocamento do tecido de fibra para fora do molde. Essas amostras foram rejeitadas e solucionou-se a questão utilizando grampos metálicos nas bordas. As bordas foram descartadas após o corte dos corpos de prova no centro da placa compósito.

Os compósitos obtidos PP-FV sem tratamento, PP-FV-5BL, PP-FV-20BL e PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub> podem ser visualizados na Figura 5.16. Após o processo de moldagem a 210°C, as fibras permaneceram com suas colorações da deposição LbL. Mesmo com a utilização de grampos metálicos, ainda foram observadas ondulações na trama do tecido de fibra, provenientes do processo prévio de imersão LbL e do deslizamento dentro do molde durante a moldagem à compressão.

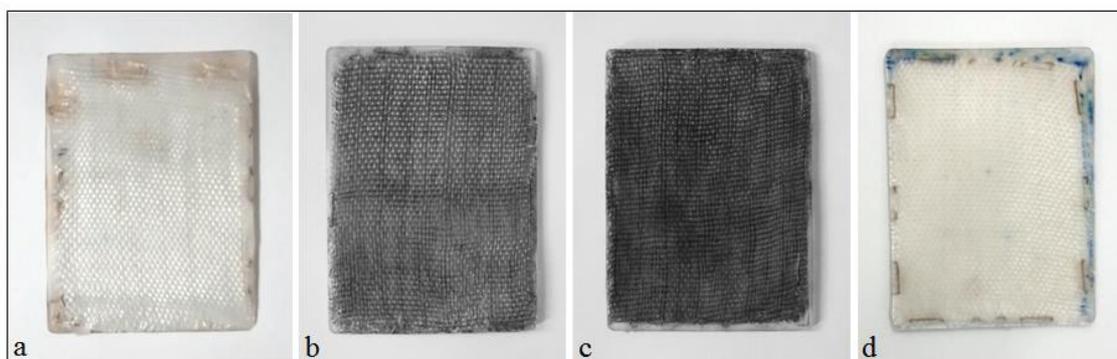


Figura 5.16 - Compósitos: a) PP-FV sem tratamento; b) PP-FV-5BL; c) PP-FV-20BL; d) PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

O resfriamento das placas compósito sob pressão, por meio da prensa fria, se mostrou um ponto chave para alcançar uma espessura constante na amostra, conforme indicado em trabalho de SIMEOLI *et al.* (2014). Experimentos prévios com resfriamento livre resultaram em maior variação de espessura e várias ondulações, causadas por deformações durante o resfriamento.

## 5.7. Caracterização dos compósitos

### 5.7.1. Propriedades térmicas

Os termogramas de aquecimento DSC para todos os compósitos fabricados estão ilustrados na Figura 5.17 e as propriedades térmicas relevantes (temperatura de fusão  $T_f$ , entalpia de fusão  $\Delta H_f$  e cristalinidade relativa  $X_c$ ) estão sumarizadas na Tabela V.4. Todos os materiais mostraram um único pico endotérmico com posições similares. O grau de cristalinidade encontrado para os diferentes compósitos também não apresentou diferenças significativas, com variação de apenas 1%. Sendo assim, a presença do nanorecobrimento proposto neste trabalho não afetou o ponto de fusão ou a cristalinidade do compósito.

Em NING *et al.* (2013), a cristalinidade na interface de fibras de vidro com matriz polipropileno foi estimulada pela presença de nanopartículas (óxido de grafeno); entretanto, o resultado foi associado à etapa de redução do óxido de grafeno, cuja superfície inicialmente amorfa se tornou grafítica cristalina. Diferenças de cristalinidade também são associadas a alterações em propriedades mecânicas de compósitos. Um aumento de cristalinidade na matriz pode levar a uma densificação no entorno de regiões amorfas e conseqüentemente induzir um enrijecimento da matriz sobre as fibras de vidro (RUSSO *et al.*, 2013). Como no presente trabalho não há diferença significativa de cristalinidade dos compósitos, esse fator não será associado como causa de qualquer alteração de propriedades mecânicas.

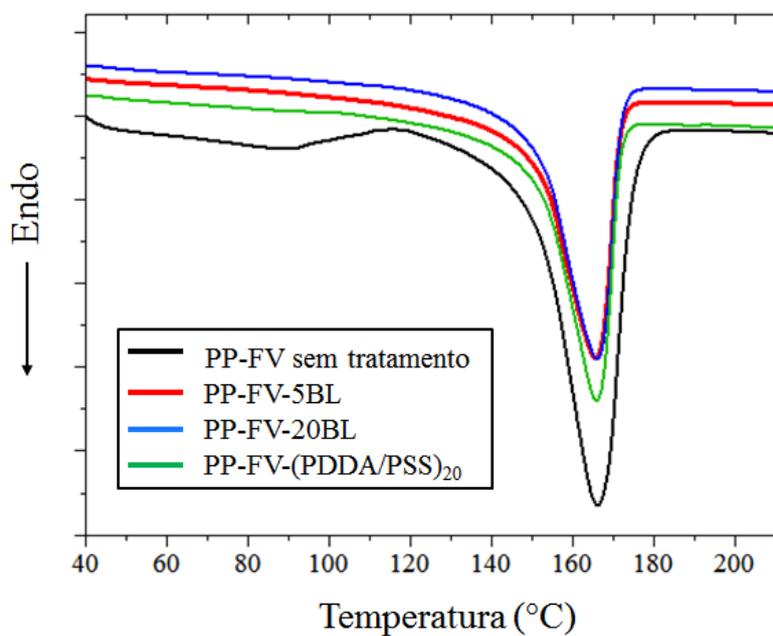


Figura 5.17 - Curva DSC de aquecimento para os compósitos.

Tabela V.4 - Propriedades térmicas relevantes para os compósitos.

	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
<b>PP-FV-sem tratamento</b>	165,8	64,0	30,9
<b>PP-FV-5BL</b>	165,9	66,0	31,9
<b>PP-FV-20BL</b>	166,2	65,0	31,4
<b>PP-FV-(PDDA-PSS)<sub>20</sub></b>	165,8	64,5	31,2

### 5.7.2. Densidade aparente

Os valores obtidos para a densidade aparente a 23°C dos compósitos fabricados estão relatados na Tabela V.5.

Tabela V.5 – Densidade aparente para os compósitos de fibra de vidro.

<b>Densidade aparente (23/23°C, g/cm<sup>3</sup>)</b>				
	<b>PP-FV-sem tratamento</b>	<b>PP-FV-5BL</b>	<b>PP-FV-20BL</b>	<b>PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub></b>
<b>Média</b>	1,071	1,071	1,073	1,067
<b>DP</b>	0,004	0,004	0,006	0,006

Comparando-se os valores de densidade entre os diferentes compósitos, uma média de 1,071g/cm<sup>3</sup> e um desvio padrão de 0,003g/cm<sup>3</sup> sugere uma boa repetitividade no processo de fabricação por moldagem a compressão, dado que diferenças localizadas de cristalinidade ou ainda de diferentes proporções de resina e fibra de vidro podem ocorrer (ASTM D792). Os valores de densidade medidos foram utilizados posteriormente no cálculo do teor de vazios do compósito.

### 5.7.3. Teor dos constituintes

Os valores obtidos para as frações mássicas das fibras de vidro e de polipropileno nos compósitos estão relatados na Tabela V.6 e Tabela V.7, respectivamente. O teor de vazios nos compósitos está relatado na Tabela V.8.

Tabela V.6 - Fração mássica de fibras de vidro nos compósitos PP-FV.

<b>Fração mássica de fibras de vidro (%)</b>				
	<b>PP-FV-sem tratamento</b>	<b>PP-FV-5BL</b>	<b>PP-FV-20BL</b>	<b>PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub></b>
<b>Média</b>	25,5	26,0	25,3	25,4
<b>DP</b>	0,1	0,8	0,4	0,9

Tabela V.7 - Fração mássica de polipropileno nos compósitos PP-FV.

<b>Fração mássica de polipropileno (%)</b>				
	<b>PP-FV-sem tratamento</b>	<b>PP-FV-5BL</b>	<b>PP-FV-20BL</b>	<b>PP-FV- (PDDA/PSS)<sub>20</sub></b>
<b>Média</b>	74,5	74,0	74,7	74,6
<b>DP</b>	0,1	0,8	0,4	0,9

Tabela V.8 - Teor de vazios nos compósitos PP-FV.

<b>Teor de vazios (%)</b>				
	<b>PP-FV-sem tratamento</b>	<b>PP-FV-5BL</b>	<b>PP-FV-20BL</b>	<b>PP-FV- (PDDA/PSS)<sub>20</sub></b>
<b>Média</b>	0,8	1,3	0,5	1,1
<b>DP</b>	0,1	0,6	0,3	0,7

Comparando-se as medições da fração mássica de fibras de vidro entre os diferentes compósitos, uma média de 25,6% e desvio-padrão de apenas 0,3% foram encontrados, corroborando a ideia de uma boa repetitividade no processo de fabricação. O valor médio encontrado para o volume de vazios em torno de 1% indica um compósito de boa qualidade. O desvio-padrão elevado em relação ao valor médio pode ser explicado pelo fato de que conforme o teor de vazios fica mais baixo, o erro constante da medição de densidade se torna mais importante (ASTM D2734). Medidas ideais de densidade devem ter um grau de incerteza inferior a  $0,0005 \text{ g/cm}^3$ , mas  $0,005 \text{ g/cm}^3$  foi encontrado.

#### 5.7.4. Morfologia da fratura

A morfologia da fratura de um compósito é intimamente relacionada à adesão da interface fibra-matriz. As imagens obtidas por MEV para todos os compósitos analisados (Figura 5.18) indicam que a fratura ocorreu predominantemente pelo descolamento interfacial ou arrancamento (*pull-out*) das fibras de vidro. A superfície lisa e limpa das fibras, sem indícios de resina aderida, sugere uma baixa adesão com a

matriz e, conseqüentemente, uma interface fraca (CHEN *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2013). Para a fibra de vidro revestida com 20 bicamadas, observa-se que o recobrimento nanocompósito se apresentou intacto, indicando que estava fortemente ligado à fibra (Figura 5.19).

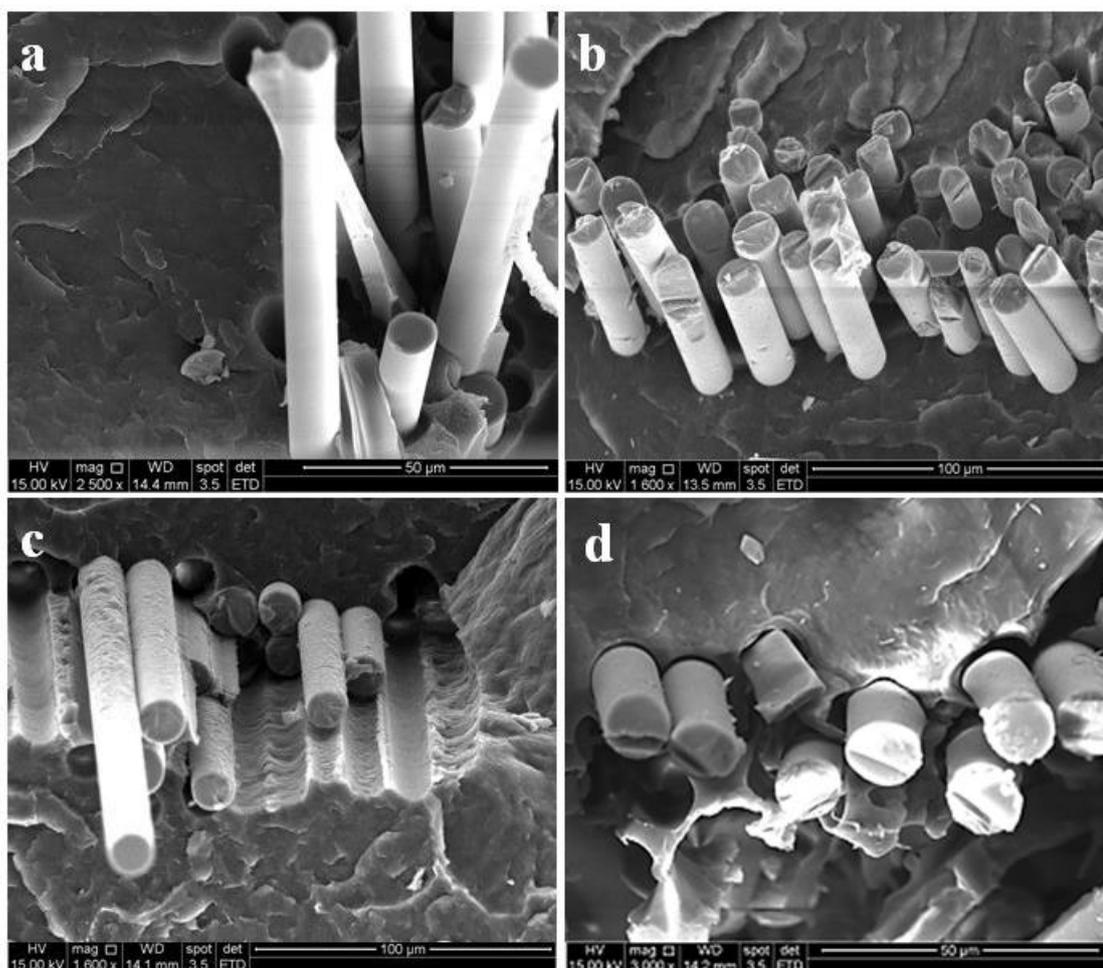


Figura 5.18 - Imagens MEV da fratura dos compósitos: a) PP-FV-sem tratamento; b) PP-FV-5BL; c) PP-FV-20BL; d) PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

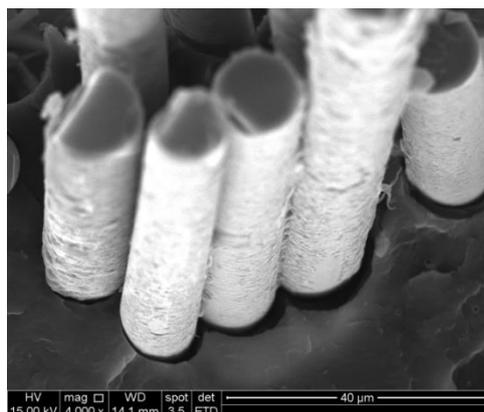


Figura 5.19 - Imagem MEV para FV-20BL após a fratura do compósito. O recobrimento LbL se manteve intacto.

#### 5.7.5. Caracterização mecânica

No Ensaio de Flexão realizado para os diferentes compósitos, não houve ruptura dos corpos de prova até o limite de 5% no alongamento. Pode ser observado que a presença das bicamadas nas fibras de vidro modificadas alterou o aspecto das curvas tensão-deformação dos compósitos, ilustradas na Figura 5.20. A área total sob a curva para o compósito PP-FV-20BL possui um valor superior em relação às áreas sob as curvas das outras amostras, indicando que a deposição de 20 bicamadas com a incorporação dos NTCs foi útil em aumentar a tenacidade do material.

As curvas tensão-deformação possibilitaram também obter os valores para o Módulo de Elasticidade na Flexão e para a Resistência à Flexão dos compósitos, que estão sumarizados nas Tabelas V.9 e V.10, respectivamente.

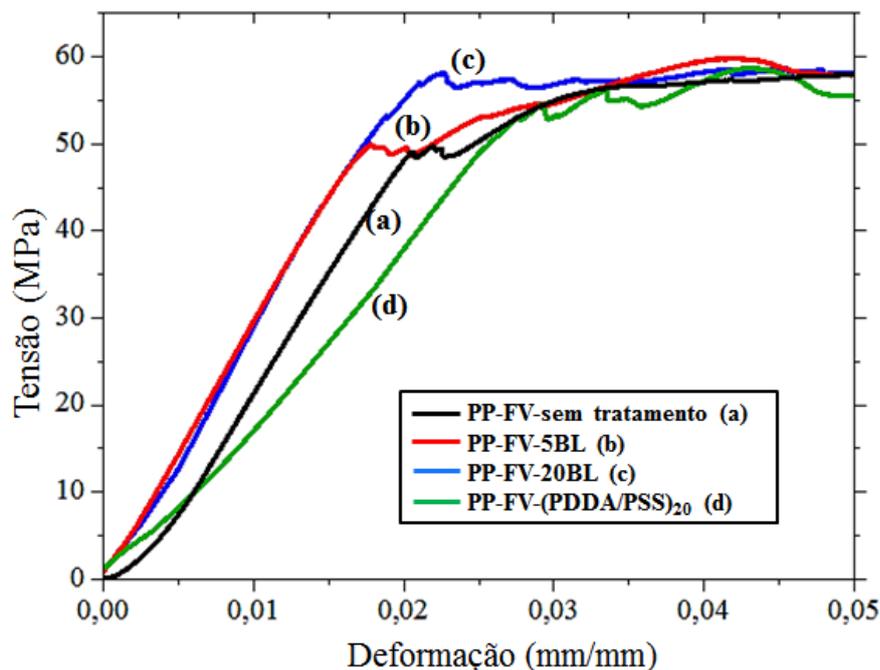


Figura 5.20 - Curvas tensão-deformação para os diferentes compósitos fabricados.

Tabela V.9 - Módulo de Elasticidade na Flexão para os compósitos bidirecionais.

Módulo de Elasticidade na Flexão (MPa)				
	PP-FV sem tratamento	PP-FV-5BL	PP-FV-20BL	PP-FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub>
<b>Média</b>	2730	2921	3174	2994
<b>DP</b>	417	264	182	140

Tabela V.10 - Resistência à flexão para os compósitos bidirecionais.

Resistência à Flexão (MPa)				
	PP-FV sem tratamento	PP-FV-5BL	PP-FV-20BL	PP-FV-(PDDA/PSS) <sub>20</sub>
<b>Média</b>	56,4	56,4	57,5	59,5
<b>DP</b>	4,0	2,5	1,0	2,2

A boa regularidade obtida para os valores de densidade e teor de fibras leva a crer que os elevados valores de desvio-padrão encontrados para o Módulo e resistência à flexão não são justificados por uma variação no teor de constituintes proveniente do processo de moldagem. Sugere-se como principal causa a orientação das fibras, que apesar de estarem trançadas bidirecionalmente, apresentaram ondulações ao longo da trama devido às consecutivas imersões no processo LbL e também ao deslizamento dentro do molde durante a moldagem. Também não foi possível utilizar um extensômetro na amostra, sendo o deslocamento mensurado diretamente pela máquina de Ensaio, o que induz a maiores erros de medição.

Um aumento de 16,3% no Módulo de Elasticidade na Flexão foi observado para o compósito PP-FV-20BL em relação ao compósito PP-FV sem tratamento. O efeito individual da adição dos nanotubos de carbono na deposição de 20 bicamadas pode ser associado a um aumento de 6,0% no Módulo para o compósito PP-FV-20BL em relação ao compósito PP-FV-(PDDA/PSS)<sub>20</sub>.

De acordo com a regra das misturas, a resistência mecânica para compósitos de fibras contínuas é dependente das propriedades de cada componente e da concentração e orientação das fibras. Essa abordagem assume que a transferência da carga entre reforço e matriz é completa e assim as variações na adesão fibra-matriz não são levadas em consideração. Devido a esse motivo, ela se torna adequada para prever o Módulo de Elasticidade. O Módulo é medido como a inclinação da curva tensão-deformação em baixos valores de alongamento (próximo ao zero de deformação). A transferência de carga é menos crítica na determinação dessa propriedade, pois materiais em deformação muito baixa reagem separadamente em nível atômico-molecular e as propriedades de cada componente individualmente se tornam mais importantes (ETCHEVERRY; BARBOSA, 2012).

Sugere-se assim que o aumento do Módulo de Elasticidade observado para o compósito PP-FV-20BL esteja relacionado a um aumento da resistência mecânica das fibras de vidro individualmente, sendo este último associado na Literatura a um efeito curativo do

recobrimento nanocompósito sobre os defeitos superficiais das fibras (GAO *et al.*; 2008; SIDDIQUI *et al.*, 2009; MA *et al.*; 2013).

GAO *et al.* (2008) atribuíram o aumento da resistência mecânica de fibras de vidro com nanotubos de carbono incorporados no *sizing* a dois mecanismos:

- efeito curativo na superfície das fibras, associado à eliminação de falhas superficiais severas, devido ao aumento do raio na extremidade das trincas, sendo a trinca preenchida pelo nanorecobrimento e se tornando elíptica ao invés de aguda;
- forças compressivas na superfície da fibra, que podem prevenir o surgimento ou propagação de trincas por meio da contração dos polímeros presentes no recobrimento durante sua solidificação.

Em trabalho similar, SIDDIQUI *et al.* (2009) avaliaram a resistência mecânica individual de fibras de vidro com diferentes comprimentos. Para o comprimento de 50mm, análogo ao comprimento das placas compósito deste trabalho, um aumento de 14,9% foi encontrado para as fibras revestidas com 0,3% NTC-epóxi em relação às fibras sem recobrimento. Já em relação às fibras com recobrimento epóxi, mas sem nanotubos, o aumento passou a 4,6%. Os resultados também foram atribuídos ao efeito curativo do recobrimento nanocompósito sobre a superfície das fibras, em que as dimensões nanométricas desempenharam um importante papel no preenchimento das microtrincas.

Do mesmo modo, sugere-se que os nanotubos de carbono no recobrimento junto à matriz polimérica de PDDA/PSS puderam preencher as microtrincas na superfície das fibras, resultando em uma maior resistência mecânica das fibras individualmente. Tal melhoria foi refletida no aumento do Módulo de Elasticidade do compósito com as fibras modificadas. Um estudo mais aprofundado da resistência das fibras de vidro, antes de serem incorporadas ao compósito, é aconselhado para confirmar essa hipótese e não foi alvo deste trabalho.

Já os valores obtidos para a resistência à flexão (Tabela V.10) mostram que não houve variação significativa desta propriedade para os diferentes compósitos. A resistência à flexão representa a máxima tensão a que o material pode resistir, ocorrendo geralmente em valores de alongamento maiores, onde a transferência de carga é decisiva e, conseqüentemente, a adesão fibra-matriz (ETCHEVERRY; BARBOSA, 2012). As observações da morfologia da fratura por MEV indicaram uma baixa adesão interfacial em todos os compósitos analisados, com um extensivo arrancamento das fibras, o que está de acordo com os valores similares obtidos por meio do ensaio de Flexão.

PISANOVA e MADER (2000) constataram, avaliando fibras de vidro em matriz de polipropileno, que a adesão específica (química ou física) de polímeros não polares ocorre unicamente pela ação de forças de Van der Waals e, sendo assim, o *sizing* ou recobrimento podem não afetar a força de adesão. Já a adesão entre fibras de vidro e polímeros polares é altamente sensível a uma variedade de tratamentos e as interações entre grupos carregados se tornam as principais responsáveis pela adesão. A maneira mais comum de aumentar a adesão nos sistemas com polipropileno é a modificação da matriz polimérica com o objetivo de criar grupos ácidos capazes de reagir com os sítios doadores de elétrons na superfície da fibra.

Para investigar se nanorecobrimentos afetam a adesão interfacial, GAO *et al.* (2008) avaliaram a adesão de fibras de vidro modificadas com nanotubos de carbono incorporados ao *sizing* em matriz de polipropileno, conseguindo um aumento significativo na adesão local. Entretanto, além do constituinte aminosilano presente no *sizing*, foi utilizado PP enxertado com anidrido maleico como agente formador de filme, que cria os grupos ácidos capazes de interagir com a superfície da fibra.

Neste trabalho, o par PDDA e PSS, por se basear em atrações eletrostáticas para construção do recobrimento bicamadas por LbL, são constituintes polares, ao contrário da matriz de polipropileno, apolar. Nesse sentido, não houve a presença de um constituinte que poderia criar a adesão específica entre as fibras e a matriz de polipropileno. As fibras de vidro recobertas com 20 bicamadas apresentaram um grande aumento de rugosidade, e sabe-se que a rugosidade contribui no *interlocking* mecânico,

melhorando a adesão mecânica da fibra na matriz (FERESEN BET *et al.*, 2007). Entretanto, é possível que esse resultado tenha sido mascarado pela baixa interação química fibra-matriz.

## CAPÍTULO 6

### 6. CONCLUSÕES

Nanotubos de carbono multicamadas, funcionalizados com ácidos carboxílicos, foram dispersos em solução aquosa de PSS e uma dispersão homogênea e estável foi obtida. A dispersão foi utilizada como polieletrólito aniônico, em um sistema *Layer-by-Layer*, para depositar com sucesso um recobrimento nanocompósito (PDDA // NTC-COOH / PSS)<sub>n</sub> na superfície de fibras de vidro, conforme comprovado por caracterização por MEV e Espectroscopia Raman. Medições de TGA mostraram um teor de recobrimento de aproximadamente 6% em massa sobre as fibras modificadas após a deposição de 20 bicamadas. O recobrimento nanocompósito possibilitou uma nova e complexa interface entre as fibras de vidro e a matriz de polipropileno, quando compósitos bidirecionais foram fabricados. As propriedades mecânicas de Flexão dos compósitos foram analisadas, mostrando um aumento de 16,3% no Módulo de Elasticidade para o compósito PP-FV-20BL, quando comparado com o compósito PP-FV sem tratamento. Isso foi atribuído a um provável efeito “curativo” do nano recobrimento sobre a resistência mecânica das fibras de vidro. Os valores de resistência à flexão não se alteraram entre os diferentes compósitos, possivelmente devido à falta de afinidade química entre o PP e os constituintes altamente polares do par LbL. Na análise de morfologia da fratura, observou-se que o descolamento interfacial foi o mecanismo predominante em todos os compósitos, o que está relacionado a uma baixa adesão fibra-matriz. Em geral, os resultados deste trabalho provaram que a técnica LbL pode ser utilizada para modificar a interface de compósitos poliméricos e para incorporar nanocomponentes (como nanotubos de carbono) na interface modificada. A possibilidade de projetar a composição e estrutura da interface em compósitos poliméricos via LbL pode permitir a construção de interfaces com novas e múltiplas funcionalidades, tais como aumentar a tenacidade e encapsular nanopartículas ativas.

## CAPÍTULO 7

### 7. RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Este trabalho abre novas perspectivas com a introdução da técnica *Layer-by-Layer* no tratamento de fibras de vidro e na construção de interfaces diferenciadas em compósitos poliméricos. A técnica LbL permite maior controle de espessura e ordenação de diferentes espécies de nanopartículas e/ou polímeros, para que propriedades específicas sejam introduzidas de acordo com o objetivo desejado na aplicação. As grandes perspectivas para a técnica LbL concentram-se justamente em sua versatilidade, sendo possível incluir uma infinidade de coloides na criação de novos recobrimentos em fibras de vidro, por meio do uso de diferentes forças intermoleculares, atrações eletrostáticas, etc. O desenvolvimento de novos tratamentos de superfície traz a possibilidade de se produzir fibras de vidro de elevado valor agregado, associado à construção de um novo tipo de interface fibra-matriz, de estrutura altamente organizada e capaz de encapsular nanocomponentes ativos, para que, em um futuro próximo, sistemas mais sofisticados sejam realizados na busca por compósitos poliméricos de alto desempenho e de múltiplas funcionalidades.

## CAPÍTULO 8

### 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao longo da realização deste trabalho, alguns aspectos relacionados com a escolha dos componentes do sistema LbL e do compósito, com o processamento e com a avaliação do comportamento mecânico foram levantados como alvos de investigação adicional. Dessa maneira, são apresentadas as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliar técnicas de micro caracterização na análise do comportamento mecânico individual das fibras, para que esse possa ser investigado separadamente da etapa de processamento do compósito, já que as características mecânicas do compósito são afetadas pela escolha da matriz e pelo método de fabricação.
- Avaliar a modificação das fibras de vidro em uma matriz termoplástica polar, a exemplo da poliamida.
- Utilização de um par LbL composto por nanotubos de carbono funcionalizados positivamente e negativamente, sem a utilização de polímeros adicionais como polieletrólitos, a fim de aumentar substancialmente a concentração de nanotubos e se ter a real influência das nanopartículas nas propriedades mecânicas.
- Experimentar a técnica LbL por outro meio que não imersão, como exemplo, deposição por spray, como maneira de facilitar o procedimento experimental e permitir a utilização de maiores áreas de tecido de fibra de vidro.
- Realizar a modificação LbL em fibras de vidro picadas para avaliação em compósitos fabricados por moldagem por injeção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHABOZORG, Hamid Raza; KISH, Sara Safari; RASHIDI, Ali Morad. Solubility of functionalized carbon nanotubes in different solvents. *Journal of Applied Chemical Researches*, v. 3, n. 12, 2010.

APAYDIN, K.; LAACHACHI, A.; BALL, V.; JIMENEZ, M.; BOURBIGOT, S.; TONIAZZO, V.; RUCH, D. Polyallylamine montmorillonite as super flame retardant coating assemblies by *Layer-by-Layer* deposition on polyamide. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, p. 627-634, 2013.

ASTM INTERNATIONAL, West Conshohocken. *ASTM D790-15e2*; Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating material. West Conshohocken, 2015. 12p.

ASTM INTERNATIONAL, West Conshohocken. *ASTM D792-13*; Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. West Conshohocken, 2013. 6p.

ASTM INTERNATIONAL, West Conshohocken. *ASTM D2734-09*; Standard test methods for void content of reinforced plastics. West Conshohocken, 2009. 3p.

ASTM INTERNATIONAL, West Conshohocken. *ASTM D3171-15*; Standard test methods for constituent content of composite materials. West Conshohocken, 2015. 11p.

BAO, H.; CHEN, Q.; ZHANG, L.; CHEN, G. Immobilization of trypsin in the *Layer-by-Layer* coating of graphene oxide and chitosan on in-channel glass fiber for microfluidic proteolysis. *Analyst*, v. 136, p. 5190-5196, 2011.

BAUGHMAN, Ray H.; ZAKHIDOV, Anvar A.; DE HEER, Wait A. Carbon Nanotubes: the route toward applications. *Science*, v. 297, p. 787-792, 2002.

CALLISTER, William D., Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: an interactive e. text*. 5.ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 552p.

CAROSIO, Federico; BLASIO, Alessandro; ALONGI, Jenny; MALUCELLI, Giulio. Layer by layer nanoarchitectures for the surface protection of polycarbonate. *European Polymer Journal*, v. 49, p. 397-404, 2013.

CHEN, Juan; ZHAO, Dan; JIN, Xin; WANG, Cuicui; WANG, Dongzhi; GE, Heyi. Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 97, p. 41-45, 2014.

CRISP, M. Todd; KOTOV, Nicholas A. Preparation of nanoparticle coatings on surfaces of complex geometry. *Nano Letters*, v. 3, p. 173-177, 2003.

CUI, Tianhong; LEE, Dongjin. Suspended carbon nanotube nanocomposite beams with a high mechanical strength via *Layer-by-Layer* nano-self-assembly. *Nanotechnology*, v. 22, p. 1-9, 2011.

DE VILLIERS, Melgardt M.; OTTO, Daniel P.; STRYDOM, Schalk J.; LVOV, Yuri M. Introduction to nanocoatings produced by *Layer-by-Layer* (LbL) self-assembly. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 63, p. 701-715, 2011.

DECHER, Gero; ECKLE, Michel; SCHMITT, Johannes; STRUTH, Bernd. Layer-by-layer assembled multicomposite films. *Colloid & Interface Science*, v. 3, p. 32-39, 1998.

DECHER, Gero; LVOV, Yur; SCHMITT, Johannes. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin Solid Films*, v. 244, p. 772-777, 1994.

DI CRESCENZO, Antonello; ETTORRE, Valeria; FONTANA, Antonella. Non - covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 5, p.1675-1690, 2014.

DIBENEDETTO, A. C. Evaluation of fiber surface treatments in composite materials. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 1659-1665, 1985.

ETCHEVERRY, Mariana; BARBOSA, S. E. Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement. *Materials*, v. 5, p. 1084-1113, 2012.

FERESEN BET, E.; RAGHAVAN, D.; HOLMES, G. A. The role of the terminal functional group of self-assembled monolayers on fiber matrix adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 106, p. 462-469, 2007.

FILHO, Antônio G.; FAGAN, Solange B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Química Nova*, v. 30, p. 1695-1703, 2007.

FREIRE, Estevão; MONTEIRO, Elisabeth E. C.; CYRINO, Julio C. R. Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul-set 1994.

GAMBOA, Daniel; PRIOLO, Morgan A.; HAM, Aaron; GRUNLAN, Jaime C. Note: Influence of rinsing and drying routines on growth of multilayer thin films using automated deposition system. *Review of Scientific Instruments*, v. 81, 036103, 2010.

GAO, Shang-Lin; MÄDER, Edith; PLONKA, Rosemarie. Nanocomposite coatings for healing surface defects of glass fibers and improving interfacial adhesion. *Composites Science and Technology*, v. 68, p. 2892-2901, 2008.

GAO, Shang-Lin; MÄDER, Edith; PLONKA, Rosemarie. Nanostructured coatings of glass fibers: Improvement of alkali resistance and mechanical properties. *Acta Materialia*, v. 55, p. 1043-1052, 2007.

GODARA, A.; GORBATIKH, L.; KALINKA, G.; WARRIER, A.; ROCHEZ, O.; MEZZO, L.; LUIZI, F.; VAN VUURE, A.; LOMOV, S.; VERPOEST, I. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 1346-1352, 2010.

HAO, Jingcheng. *Self-assembled structures: properties and applications in solution and on surfaces*. Boca Raton: CRC Press, 2011. 248 p.

HARPER, Charles A. *Handbook of plastics technologies: the complete guide to properties and performance*. 2.ed. New York: McGraw-Hill, 2006. 900 p.

ISLAM, M. F.; ROJAS, E.; BERGEY, D. M.; JOHNSON, A. T.; YODH, A. G. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Letters*, v. 3, p. 269-273, 2003.

JAIGOBIND, Allan; AMARAL, Lucia; JAISINGH, Sammay. *Fabricação de peças em fibra de vidro (compósitos)*. Dossiê técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná. 2007. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/MTE4>>. Acesso em: 23 out. 2014.

JIMENEZ, M.; DUQUESNE, S.; BOURBIGOT, S. Fire protection of polypropylene and polycarbonate by intumescent coatings. *Polymers for Advanced Technologies*, v. 23, p. 130-135, 2012.

KAW, Autar K. *Mechanics of composite materials*. 2.ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. 457 p.

KIM, Yeon S.; DAVIS, Rick. Multi-walled carbon nanotube *Layer-by-Layer* coatings with a trilayer structure to reduce foam flammability. *Thin Solid Films*, v. 550, p. 184-189, 2014.

LAUFER, Galina; KIRKLAND, Christopher; MORGAN, Alexander; GRUNLAN, Jaime. Exceptionally flame retardant sulfur-based multilayer nanocoating for polyurethane prepared from aqueous polyelectrolyte solutions. *ACS Macro Letters*, v. 2, p. 361-365, 2013.

LIANG, Shuyu; NEISIUS, N. Matthias; GAAN, Sabyasachi. Recent developments in flame retardant polymeric coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p. 1642-1665, 2013.

LIN, Zhiyuan; RENNECKAR, Scott. Nanocomposite-based lignocellulosic fibers 2: *Layer-by-Layer* modification of wood fibers for reinforcement in thermoplastic composites. *Composites A*, v. 42, p. 84-91, 2011.

LOH, Kenneth J.; KIM, Junhee; LYNCH, Jerome P.; KAM, Nadine W. S.; KOTOV, Nicholas A. Multifunctional *Layer-by-Layer* carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing. *Smart Materials and Structures*, v. 16, p. 429-438, 2007.

LU, Jian Ping. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physical Review Letters*, v. 79, p. 1297-1300, 1997.

MA, Peng-Cheng; LIU, Jian-Wen; GAO, Shang-Lin; MÄDER, Edith. Development of functional glass fibres with nanocomposite coating: a comparative study. *Composites A*, v. 44, p. 16-22, 2013.

MANSUR, A. A. P.; PISCITELLI, A.; NASCIMENTO, O. L.; VASCONCELOS, W. L.; MANSUR, H. S. Chemical functionalization of ceramic tile surfaces by silane

coupling agents: polymer modified mortar adhesion mechanism implications. *Materials Research*, v. 11, p. 293-302, 2008.

MARAIS, Andrew; UTSEL, Simon; GUSTAFSSON, Emil; WAGBERG, Lars. Towards a super-strainable paper using the *Layer-by-Layer* technique. *Carbohydrate Polymers*, v. 100, p. 218-224, 2014.

MEINERS, Annette; OHMS, Gisela; LECK, Michael; VETTER, Ulrich; ABEL, Bernd. Modifying glass fiber size by plasma treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 26, p. 1611-1627, 2012.

MILOWSKA, Karolina Z.; MAJEWSKI, Jacek A. Elastic properties of functionalized carbon nanotubes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 14303-14309, 2013.

MIN, C. Y.; CHEN, Q.; YUAN, X. H.; XU, Z. W. Preparation and Interfacial Properties of Glass Fiber/Polypropylene Microcomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 24, p. 173-183, 2011.

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MIDIC). *Decreto estabelece as regras do Inovar-Auto, novo regime automotivo brasileiro*. Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interna/noticia.php?area=1&noticia=11857>>. Acesso em: 24 set. 2014.

NING, Nanying; ZHANG, Wei; YAN, Jiajie; XU, Fan; WANG, Tiannan; SU, Hao; TANG, Changyu; FU, Qiang. Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier. *Polymer*, v. 54, p. 303-309, 2013.

NODA, K.; TAKAHARA, A.; KAJIYAMA, T. Fatigue failure mechanisms of short glass-fiber reinforced nylon 66 based on nonlinear dynamic viscoelastic measurement. *Polymer*, v. 42, p. 5803-5811, 2001.

PEDRAZZOLI, Diego; PEGORETTI, Alessandro; KALAITZIDOU, Kyriaki. Synergistic effect of exfoliated graphite nanoplatelets and short glass fiber on the mechanical and interfacial properties of epoxy composites. *Composites Science and Technology*, v.98, p.15-21, 2014.

PISANOVA, E.; MÄDER, E. Acid–base interactions and covalent bonding at fiber–matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 14, p. 415-436, 2000.

PODSIADLO, P; KAUSHIK, A. K.; ARRUDA, E. M.; WAAS, A.M. *et al.* Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites. *Science*, v. 318, p. 80-83, 2007.

PRASEK, J.; DRBOHLAVOVA, J.; CHOMOUCKA, J.; HUBALEK, J.; JASEK, O.; ADAM, V.; KIZEK, R. Methods for carbon nanotubes synthesis - review. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, p. 15872-15884, 2011.

RIUL, Cassius. *Desenvolvimento de compósitos estruturais de politetrafluoroetileno (PTFE) com fibras contínuas*. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2009. 121p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

RUSSO, P.; ACIERNO, D.; SIMEOLI, G.; IANNACE, S.; SORRENTINO, L. Flexural and impact response of woven glass fiber fabric/polypropylene composites. *Composites: Part B*, v. 54, p. 415-421, 2013.

SIDDIQUI, N. *et al.* Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube-epoxy nanocomposite coating. *Composites A*, v. 40, p. 1606-1614, 2009.

SIDDIQUI, Naveed A.; LI, Erin L.; SHAM, Man-Lung; TANG, Ben Zhong; GAO, Shang Lin; MÄDER, Edith; KIM, Jang-Kyo. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube-epoxy nanocomposite coating: Effects of CNT morphology and dispersion state. *Composites A*, v. 41, p. 539-548, 2010.

SILVA, Henrique Pereira. *Comportamento mecânico de compósitos de fibra de vidro/epoxy nano-reforçados*. Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2014. 240p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mecânica).

SRIVASTAVA, Sudhanshu; KOTOV, Nicholas. Composite *Layer-by-Layer* (LBL) Assembly with Inorganic Nanoparticles and Nanowires. *Accounts of Chemical Research*, v. 41, p. 1831-1841, 2008.

THEODORE, M.; HOSUR, M.; THOMAS, J.; JEELANI, S. Influence of functionalization on properties of MWCNT-epoxy nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 1192-1200, 2011.

VENTURA, Ana Mafalda F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 21(3), 2009.

VILLETTI, M. A.; CRESPO, J. S.; SOLDI, M. S.; PIRES, A. T. N.; BORSALI, R.; SOLDI, V. Thermal degradation of natural polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67, p. 295-303, 2002.

WANG, Cong; HU, Qingwei; FANG, Pengfei; HE, Chunqing. Study on antireflection SiO<sub>2</sub> coatings fabricated by *Layer-by-Layer* deposition. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, v. 18, p. 213-218, 2013.

XIN, Xia; XU, Guiying; LI, Hongguang. Dispersion and property manipulation of carbon nanotubes by self-assemblies of amphiphilic molecules. In: SUZUKI, Satoru. *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, 10.ed., 2013. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/physical-and-chemical-properties-of-carbon-nanotubes/dispersion-and-property-manipulation-of-carbon-nanotubes-by-self-assemblies-of-amphiphilic-molecules>>. Acesso em: 22 dez. 2015.

YANG, You-Hao; MALEK, Frank A.; GRUNLAN, Jaime C. Influence of Deposition Time on *Layer-by-Layer* Growth of Clay-Based Thin Films. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 8501-8509, 2010.

YU, H.H.; JIANG, D.S.; LI, X.F.; YU, D.S.; ZHOU, L.D. *Layer-by-Layer* assembly of polyelectrolyte/TiO<sub>2</sub> thin films with reflection-enhancing function. *Optical Materials*, v. 28, p. 1381-1384, 2006.

ZINCK, P.; PAYS, M. F.; REZAKHANLOU, R.; GERARD, J. F. Mechanical characterization of glass fibres as an indirect analysis of the effect of surface treatment. *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 2121-2133, 1999.

## **DADOS BIOGRÁFICOS DA AUTORA**

Luísa Sá Vitorino nasceu em 17 de março de 1988 em Belo Horizonte-MG, filha de Ângela Mourão Sá Vitorino e Carlos Márcio Vitorino. Graduiu-se em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais em dezembro de 2011. Coursou, em 2009, um semestre do curso de graduação na universidade *Luleå Tekniska Universitet*, Suécia. Trabalha desde 2011 na FCA *Fiat Chrysler Automobiles*, em Betim-MG, como Especialista do Produto para acabamentos plásticos externos, no setor de Engenharia Body.