

Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química

FELIPE LUIZ QUEIROZ FERREIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
HÍBRIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E DOLOMITA EM
POLIÉSTER PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE
SINALIZAÇÃO VIÁRIA.**

Belo Horizonte

Agosto / 2017

FELIPE LUIZ QUEIROZ FERREIRA

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
HÍBRIDOS DE NANOTUBOS DE CARBONO E DOLOMITA EM
POLIÉSTER PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE
SINALIZAÇÃO VIÁRIA.**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Professora orientadora: Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

Agosto / 2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

“Produção e caracterização de nanocompósitos híbridos de nanotubos de carbono e dolomita em poliéster para aplicação em dispositivos de sinalização viária”

Felipe Luiz Queiroz Ferreira

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

226ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24 DE AGOSTO DE 2017 POR:

Aline Bruna da Silva

Prof. Dra. Aline Bruna da Silva
CEFET-MG

Fabiano Vargas Pereira

Prof. Dr. Fabiano Vargas Pereira
DQ/UFMG

Glaura Goulart Silva

Prof. Dra. Glaura Goulart Silva
Orientadora – DQ/UFMG

*“A mente que se abre a uma ideia,
jamais voltará ao seu tamanho original”.*

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à Profa. Glaura por aceitar me orientar em mais este trabalho e também agradecer por todas as oportunidades que vem me dando ao longo destes quase dez anos trabalhando juntos, sempre confiando no meu trabalho e me possibilitando novos desafios. É um prazer trabalhar com você e participar de todas as iniciativas que estamos batalhando para fazer acontecer.

Gostaria de agradecer também à minha esposa Danielle, meus pais e irmãos, por sempre estarem ao meu lado me apoiando, mesmo sem saber muito bem o que eu faço, mas sempre me colocando pra cima, com vontade de seguir adiante.

Gostaria de agradecer aos professores Aline Silva, Fabiano Vargas e Marcelo Viana, por aceitarem fazer parte da banca e por contribuírem com a construção do documento.

Gostaria de agradecer aos alunos de iniciação científica, estagiários, ao Marcos Felisberto e ao Vinícius Gomide pelas contribuições neste trabalho, sem vocês este trabalho não teria acontecido.

Gostaria de agradecer à Soraya e Rosana da empresa Vialit por acreditarem neste trabalho e toparem este desafio.

Gostaria de agradecer aos amigos de CTNano e DQ pela companhia, pelos aprendizados e pelos bons momentos vividos.

Gostaria de agradecer aos colaboradores do centro de microscopia, pelas excelentes imagens obtidas durante o trabalho, à Profa. Aline e ao CEFET-MG pelo uso da infraestrutura, que possibilitou a realização dos ensaios de impacto Izod.

RESUMO

Este trabalho teve como foco a melhoria no desempenho de adesivos de poliéster insaturado utilizados para fixação de dispositivos de sinalização viária. O estudo foi realizado em parceria com a empresa Vialit, com a qual inicialmente foram realizados experimentos para otimização da formulação do poliéster e posteriormente, foram produzidos adesivos de alto desempenho baseados em nanocompósitos híbridos de poliéster, dolomita e nanotubos de carbono. Na primeira parte do estudo avaliou-se a influência da proporção de iniciador e do aditivo de dolomita utilizados na formulação, possibilitando a obtenção de adesivos com propriedades bastante superiores ao utilizado convencionalmente. Por exemplo, a resistência ao cisalhamento mais que dobrou como foi observado pelos ensaios de *lap shear*, a resistência à ruptura em tração aumentou 32% e a rigidez também aumentou significativamente. Uma avaliação do teor de dolomita adicionado à resina mostrou a influência deste aditivo nas propriedades mecânicas do adesivo, pois o aumento na quantidade de carga utilizada impactou negativamente as propriedades de tenacidade, resistência à ruptura e deformação específica do poliéster, ou seja, o material ficou mais frágil. Este resultado reforça a necessidade de se ponderar a relação custo *versus* propriedades do adesivo para se definir a melhor formulação do adesivo.

A incorporação de nanotubos de carbono ao adesivo de poliéster, mostrou que pequenas quantidades de nanotubos de carbono (até 0,30 % em massa) aumentaram a rigidez e a tenacidade do adesivo, indicando que os nanocompósitos híbridos podem trazer melhores propriedades mecânicas para os dispositivos de sinalização. Um aprofundamento deste estudo com novas estratégias de processamento e funcionalizações dos nanotubos pode ser buscado em experimentos futuros para complementar os resultados deste trabalho.

ABSTRACT

This work focused on the improvement in the performance of unsaturated polyester adhesives used to fix road markers devices. A partnership with the company Vialit was established to carry out this research, which experiments were initially designed to optimize the formulation of polyester and then, high performance adhesives based on hybrid nanocomposites of polyester, dolomite and carbon nanotubes were produced. In the first part of the study, the influence of the proportion of initiator and dolomite additive used in the formulation was evaluated, making it possible to obtain adhesives with properties much higher than previously used. For example, shear strength more than doubled as observed by the lap shear tests, tensile strength increased by 32% and stiffness also increased significantly. An evaluation of the dolomite amount in the composites showed the influence of this additive on the mechanical properties of the adhesive, and the increase in the amount of filler used decrease properties like toughness, tear strength and specific deformation of the polyester. This result reinforces the need to weigh the cost versus adhesive properties.

The incorporation of carbon nanotubes to the polyester adhesive showed that small amounts of carbon nanotubes (up to 0.30% by mass) increased the stiffness and toughness of the adhesive, indicating that hybrid nanocomposites may bring better mechanical properties to the road markers devices. A further study with new strategies of nanotube processing and functionalization can be tested in future experiments to complement the results of this work.

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | X |
| LISTA DE TABELAS | XII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | XIII |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 POLIÉSTER | 3 |
| 2.2 POLIÉSTER PARA APLICAÇÃO EM SINALIZAÇÃO VIÁRIA | 6 |
| 2.3 DOLOMITA | 8 |
| 2.4 NANOTUBOS DE CARBONO | 10 |
| 2.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS | 13 |
| 3 OBJETIVOS | 21 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL | 22 |
| 4.1 POLIÉSTER | 24 |
| 4.1.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA FORMULAÇÃO REFERÊNCIA | 24 |
| 4.1.2 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO DE INICIADOR..... | 27 |
| 4.2 DOLOMITA | 28 |
| 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA DOLOMITA | 28 |
| 4.2.2 OTIMIZAÇÃO DA PROPORÇÃO DE DOLOMITA | 28 |
| 4.3 NANOTUBOS DE CARBONO | 29 |
| 4.3.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO | 29 |
| 4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO | 30 |
| 4.4 NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS | 30 |
| 4.4.1 PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS | 30 |
| 4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS | 32 |
| 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 33 |
| 5.1 POLIÉSTER | 33 |
| 5.1.1 COMPOSIÇÃO | 33 |
| 5.1.2 RETICULAÇÃO | 34 |
| 5.1.3 VISCOSIDADE..... | 35 |
| 5.1.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA..... | 36 |
| 5.1.5 COMPORTAMENTO MECÂNICO..... | 37 |
| 5.1.6 PROPORÇÃO DE INICIADOR..... | 41 |
| 5.2 DOLOMITA | 44 |
| 5.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA DOLOMITA | 44 |
| 5.2.2 PROPORÇÃO DE DOLOMITA | 49 |
| 5.3 NANOTUBOS DE CARBONO | 54 |
| 5.3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO | 54 |
| 5.4 NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS | 56 |
| 5.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS..... | 56 |

| | | |
|---|----------------------------------|----|
| 6 | CONCLUSÕES | 65 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 67 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1: ESQUEMA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIÉSTER. NESTAS ESTRUTURAS, GRUPOS R1 PODEM SER GRUPOS FTÁLICOS OU MALÉICO E R2, ETILENO OU PROPILENO, POR EXEMPLO..... | 3 |
| FIGURA 2: REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO DO POLIÉSTER INSATURADO COM ESTIRENO. [6]..... | 4 |
| FIGURA 3: DISPOSITIVOS DE SINALIZAÇÃO VIÁRIA. TACHÕES (ESQUERDA) E TACHAS REFLETIVAS (DIREITA). A SETA INDICA O ADESIVO DE POLIÉSTER UTILIZADO PARA COLAR OS DISPOSITIVOS..... | 7 |
| FIGURA 4: ESTRUTURA CRISTALINA DA DOLOMITA. [10]..... | 8 |
| FIGURA 5: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS (ESQUERDA) E SIMPLES (DIREITA) OBTIDAS POR IJIMA E COLABORADORES. [14,15]..... | 10 |
| FIGURA 6: ESQUEMAS ILUSTRATIVOS DAS FORMAS DE SÍNTESE DOS NANOTUBOS DE CARBONO. (A) DESCARGA POR ARCO ELÉTRICO, (B) ABLAÇÃO A LASER, (C) DEPOSIÇÃO QUÍMICA EM FASE VAPOR (CVD). [20]..... | 12 |
| FIGURA 7: CORRELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE PARTÍCULAS, TAMANHO DE PARTÍCULAS E ÁREA SUPERFICIAL EXISTENTE EM UM DETERMINADO VOLUME PARA COMPÓSITOS COM 3% VOL. DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TiO ₂ DISTRIBUÍDAS UNIFORMEMENTE NOS 3 CASOS. [25]..... | 13 |
| FIGURA 8: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO MOSTRANDO O REFORÇO DE UM NANOTUBO DE CARBONO EM UM COMPÓSITO DE EPÓXI. [35]..... | 15 |
| FIGURA 9: ESQUEMA QUE ILUSTRA O AUMENTO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APÓS A PERCOLAÇÃO. | 17 |
| FIGURA 10: FLUXOGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA, ESPECIFICANDO MATERIAIS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO. | 23 |
| FIGURA 11: IMAGENS DOS CORPOS DE PROVA DE (A) IMPACTO, (B) TRAÇÃO, (C) LAP SHEAR E (D) APLICAÇÃO DO ENSAIO DE SLUMP TEST. | 27 |
| FIGURA 12: CURVAS TG DAS MATÉRIAS PRIMAS E DA AMOSTRA CURADA POLIÉSTER V EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO. | 33 |
| FIGURA 13: CURVAS DSC DA AMOSTRA POLIÉSTER V APÓS A CURA EM TEMPERATURA AMBIENTE E COM PÓS CURA DENTRO DO EQUIPAMENTO DE DSC (2 ^a RAMPA DE AQUECIMENTO). | 35 |
| FIGURA 14: FOTOGRAFIA DO ENSAIO DE <i>SLUMP TEST</i> DA MISTURA POLIÉSTER/DOLOMITA PRODUZIDA NA EMPRESA PARCEIRA – POLIÉSTER V (~ 60% DE DOLOMITA)..... | 36 |
| FIGURA 15: ANÁLISES DE DMA EM TRIPLICATA PARA A AMOSTRA POLIÉSTER V CURADA. | 37 |
| FIGURA 16: CURVAS DE TENSÃO X DEFORMAÇÃO PARA REPLICATAS DA AMOSTRA POLIÉSTER V. | 38 |
| FIGURA 17: ENSAIOS DE <i>LAP SHEAR</i> PARA REPLICATAS DA AMOSTRA POLIÉSTER V..... | 39 |
| FIGURA 18: FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DE <i>LAP SHEAR</i> APÓS A FRATURA PARA A AMOSTRA POLIÉSTER V. | 40 |
| FIGURA 19: CURVA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA PELA DMA DE AMOSTRAS DE POLIÉSTER VARIANDO A PROPORÇÃO DE INICIADOR. | 41 |
| FIGURA 20: CURVAS TAN Δ OBTIDAS PELA DMA DE AMOSTRAS DE POLIÉSTER VARIANDO A PROPORÇÃO DE INICIADOR. | 42 |
| FIGURA 21: FOTOGRAFIA DOS CORPOS DE PROVA DE <i>LAP SHEAR</i> APÓS A FRATURA PARA A AMOSTRA COM 1% DE INICIADOR. | 44 |
| FIGURA 22: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS PARTÍCULAS DE DOLOMITA UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DOS COMPÓSITOS... .. | 45 |
| FIGURA 23: IMAGENS DE MEV DAS PARTÍCULAS DE DOLOMITA. | 47 |
| FIGURA 24: HISTOGRAMA COM AS DIMENSÕES DOS GRÃOS DE DOLOMITA..... | 48 |
| FIGURA 25: ESPECTRO DE EDS DA DOLOMITA..... | 49 |
| FIGURA 26: RESULTADOS DE MÓDULO DE ELASTICIDADE DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOLOMITA. | 50 |
| FIGURA 27: RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À RUPTURA DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOLOMITA. | 50 |
| FIGURA 28: RESULTADOS DE DEFORMAÇÃO ESPECÍFICA DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOLOMITA. | 51 |
| FIGURA 29: RESULTADOS DE TENACIDADE DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO PARA AS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOLOMITA. | 51 |
| FIGURA 30: RESULTADOS DO <i>SLUMP TEST</i> DAS MISTURAS PREPARADAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DOLOMITA. | 52 |
| FIGURA 31: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (ESQUERDA) E TRANSMISSÃO (DIREITA) DOS NANOTUBOS DE CARBONO OXIDADOS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS. | 55 |
| FIGURA 32: HISTOGRAMA COM AS DIMENSÕES DOS NANOTUBOS DE CARBONO APÓS O PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO..... | 55 |
| FIGURA 33: TERMORAVIMETRIA DOS NANOTUBOS DE CARBONO SEM FUNCIONALIZAÇÃO (PRETO) E FUNCIONALIZADOS (AZUL)... .. | 56 |
| FIGURA 34: CURVAS DE DMA PARA OS COMPÓSITOS HÍBRIDOS COM NTC-OX. | 58 |
| FIGURA 35: IMAGENS DE MEV DE CRIO-FRATURAS DAS AMOSTRAS (A) POLIÉSTER 1% INIC./40% DOL, (B) POLIÉSTER C/ DGEBA E (C) COMPÓSITO 0,3 % NTC-OX. | 61 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 36: IMAGENS DE (A) MEV DO COMPÓSITO 0,3 % NTC-OX E (B) MAPEAMENTO EDS DA IMAGEM..... | 62 |
| FIGURA 37: IMAGENS DE MEV DO COMPÓSITO 0,3 % NTC-OX, COM DIFERENTES AUMENTOS EVIDENCIANDO OS NANOTUBOS DE CARBONO | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| TABELA 1: PRINCIPAIS TIPOS DE POLIÉSTERES INSATURADOS..... | 6 |
| TABELA 2: MELHORIA EM PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA COMPÓSITOS DE POLIÉSTER COM NANOTUBOS DE CARBONO EM TRABALHOS DA LITERATURA..... | 20 |
| TABELA 3: COMPOSIÇÃO DOS COMPÓSITOS HÍBRIDOS..... | 32 |
| TABELA 4: RESULTADOS DO ENSAIO DE TRAÇÃO DA AMOSTRA POLIÉSTER V..... | 39 |
| TABELA 5: PROPRIEDADES DA AMOSTRA POLIÉSTER V..... | 40 |
| TABELA 6: PROPRIEDADES DA AMOSTRA DE POLIÉSTER V E DA AMOSTRA COM 1 % DE INICIADOR..... | 43 |
| TABELA 7: PROPRIEDADES DA AMOSTRA DE POLIÉSTER V, DA AMOSTRA COM MELHOR PROPORÇÃO DE INICIADOR E CARGA DE DOLOMITA..... | 53 |
| TABELA 8: RESULTADOS OBTIDOS PARA AMOSTRAS DE POLIÉSTER ADITIVADAS COM RESINA DGEBA..... | 57 |
| TABELA 9: PROPRIEDADES OBTIDAS PARA OS COMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO EM POLIÉSTER..... | 59 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CVD - Deposição química em fase vapor

DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A

DMA - Análise dinâmico-mecânica

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

E – Módulo de elasticidade

E' - Módulo de armazenamento

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

MERKP - Peróxido de metiletil cetona

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

MWCNT - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*Multi-walled carbon nanotubes*)

NTC - Nanotubos de carbono

NTC-ox - Nanotubos de carbono oxidados

SWCNT - Nanotubos de carbono de paredes simples (*Single-walled carbon nanotubes*)

TG - Termogravimetria

Tg - Temperatura de transição vítrea

1 INTRODUÇÃO

Novos materiais vêm sendo requisitados ao longo das gerações a fim de solucionar desafios decorrentes do desenvolvimento da indústria e da sociedade. Com isso, a busca incessante por materiais cada vez mais leves, mais resistentes e multifuncionais tem possibilitado o desenvolvimento de novas tecnologias, por exemplo, para miniaturizar dispositivos, melhorar o desempenho e aumentar a durabilidade de equipamentos. [1]

O uso de materiais poliméricos em substituição a outros materiais como os metais e as cerâmicas foi recorrente nas últimas décadas para algumas aplicações, como em peças automotivas ou embalagens, já que os polímeros apresentam vantagens por serem mais baratos, leves, versáteis e de fácil processabilidade. Porém, esta substituição não pode ser realizada facilmente em alguns casos, devido à incompatibilidade das propriedades dos polímeros com as condições nas quais eles são aplicados. De um ponto de vista genérico, os polímeros apresentam desempenho mecânico (como dureza e rigidez) inferior às outras classes de materiais, além de não suportarem elevadas temperaturas, o que limita sua aplicação.

A fim de melhorar o desempenho dos polímeros, uma estratégia utilizada é a produção de materiais compósitos, onde se adiciona um segundo componente à matriz polimérica, formando um novo material com propriedades tanto do polímero quanto do aditivo utilizado. Em alguns casos pode-se obter uma sinergia entre as partes, formando um novo material com propriedades até mesmo superiores às dos componentes separados. O uso de compósitos muitas vezes é vantajoso, por estes materiais apresentarem uma combinação de propriedades que as outras classes de materiais (metais, cerâmica e polímeros) não apresentam individualmente.

Dentre os aditivos que podem ser utilizados para a produção dos compósitos, destacam-se na atualidade os nanotubos de carbono. Tais materiais são conhecidos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas capazes de potencializar o desempenho dos polímeros nos quais eles são inseridos. [2]

Um dos segmentos de mercado com demandas por melhoria no desempenho dos polímeros é o de sinalização rodoviária. Vários dispositivos de sinalização, como tachas e tachões, são produzidos a partir de polímeros e devido a diversos fatores, como a má qualidade e irregularidade do asfalto e o elevado fluxo de veículos, têm sua vida útil reduzida. Esses dispositivos, que normalmente são colados nas vias com adesivos a base de poliéster, são quebrados ou descolados do asfalto, sendo necessário sua reposição frequente, causando prejuízos às empresas prestadoras de serviço e ao governo.

Nesta pesquisa buscou-se aperfeiçoar as propriedades de uma cola à base de resina poliéster insaturada e produzir adesivos híbridos com nanotubos de carbono e dolomita para melhorar o desempenho mecânico da cola utilizada para fixação de dispositivos de sinalização viária em rodovias brasileiras. O projeto desenvolvido neste trabalho surgiu de uma demanda da indústria na área de dispositivos de sinalização viária. A empresa Vialit, uma fornecedora e prestadora de serviço de instalação destes dispositivos, localizada em Belo Horizonte – MG, foi quem demandou o desenvolvimento da tecnologia em discussão, pois sentiu a necessidade de melhorar as propriedades do adesivo. Propriedades como módulo de elasticidade, resistência a ruptura, tenacidade, resistência ao cisalhamento e impacto foram avaliadas a fim de investigar alterações no comportamento mecânico do adesivo.

O desafio de trabalhar em um problema prático, que envolve um material complexo (poliéster + dolomita), com o uso de nanotecnologia é o foco desta pesquisa. Um planejamento de experimentos bem delineado foi desenvolvido para superar as etapas de familiarização com a formulação utilizada no setor, e viabilizar a aditivação com nanotubos de carbono que permitisse ganhos em propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliéster

Os poliésteres são polímeros extremamente versáteis, utilizados em diversos setores, como em massas plásticas para a construção civil, na produção de carrocerias para o setor automotivo, em laminados estruturais de barcos e navios no setor náutico e na produção de dispositivos de sinalização viária como tachas e tachões. Outras aplicações podem ser citadas, como em pranchas de surfe, piscinas, tanques, telhas plásticas e laminados para aerogeradores. [3-6]

A atratividade do uso do poliéster deve-se a uma combinação de bom desempenho e baixo custo. O preço do poliéster está estimado em R\$7,50/kg, enquanto a resina epóxi, que é outro polímero, mas de alto desempenho e utilizado com substituto para o poliéster, custa cerca de 4 vezes mais, segundo informações disponibilizadas pela empresa Vialit e orçamentos levantados para aquisição de insumos durante este trabalho.

Os poliésteres são produzidos a partir da reação entre um diálcool e um diácido, como pode ser visto na Figura 1. [3]

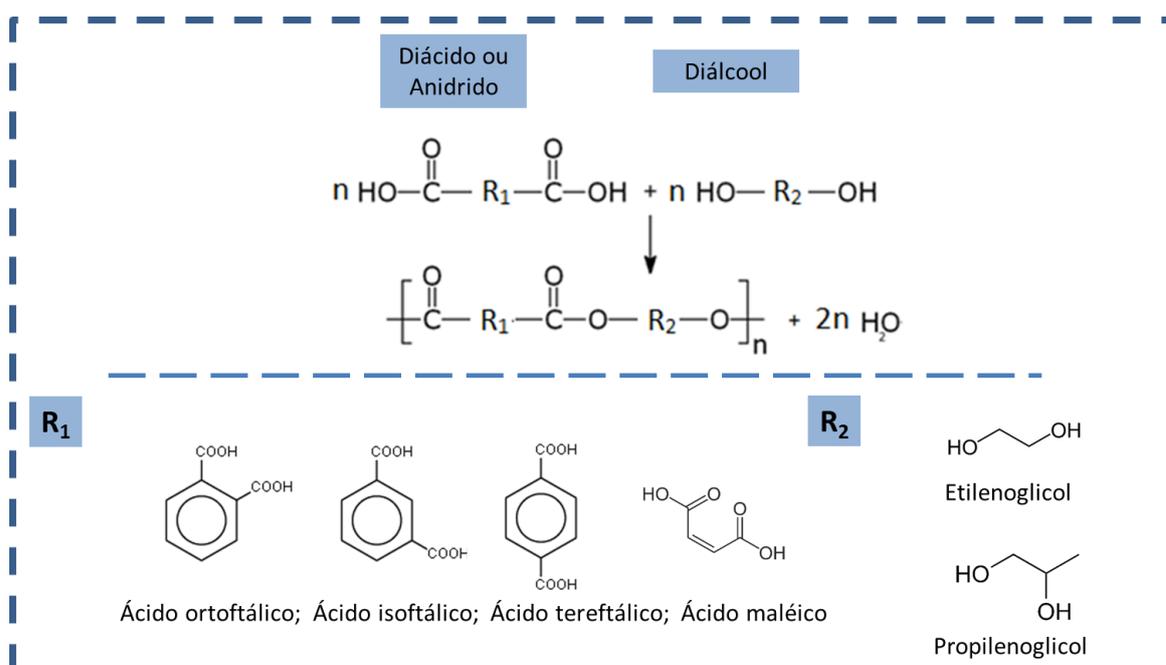


Figura 1: Esquema da reação de polimerização do poliéster. Nestas estruturas, grupos R1 podem ser grupos ftálicos ou maléico e R2, etileno ou propileno, por exemplo.

Os poliésteres podem ser divididos em dois tipos, os termoplásticos e os termorrígidos, também conhecidos como poliésteres insaturados. Os poliésteres termoplásticos não apresentam insaturações em sua cadeia polimérica, podendo ser solubilizados ou fundidos em processamentos posteriores à sua síntese. Já os poliésteres termorrígidos ao serem sintetizados apresentam duplas ligações em suas cadeias, as quais estão presentes nos grupos R1, advindo dos diácidos (ex: ácido maléico ou fumárico), que possibilitam reações de reticulação posteriores, formando uma rede interconectada com estrutura altamente resistente e incapaz de se fundir ou solubilizar. Durante a síntese dos poliésteres termorrígidos é comum utilizar-se dois ou mais tipos de diácidos para modelar as propriedades finais do poliéster, por exemplo, costuma-se mesclar ao ácido maléico, outros ácidos como os orto, iso ou tereftálicos, que apresentam anéis aromáticos em suas estruturas, dando ao poliéster final características diferenciadas, como maior rigidez, resistência química ou térmica. [4] Tais características tornam a classe de poliéster termorrígido ideal para aplicações em condições extremas de intempéries, como exposição a grandes variações de temperatura, radiação ultravioleta e ambientes corrosivos.

As resinas de poliésteres insaturados geralmente são comercializadas já aditivadas com monômeros de estireno, cerca de 35-45 % em massa, que são responsáveis por permitir a reticulação das cadeias do poliéster. [5] A Figura 2 mostra uma representação do processo de reticulação.

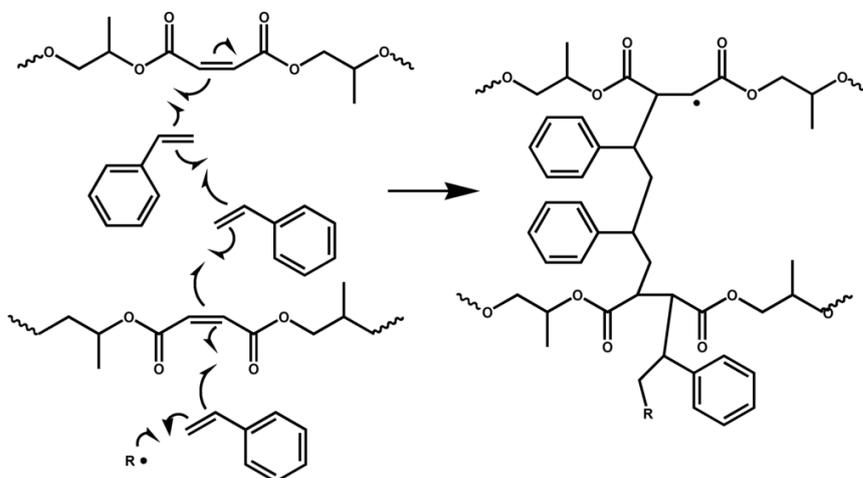


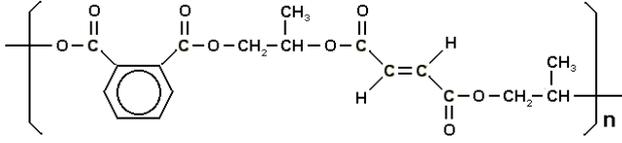
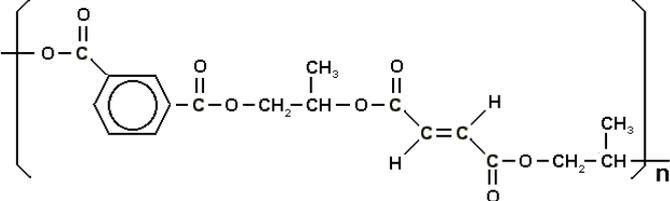
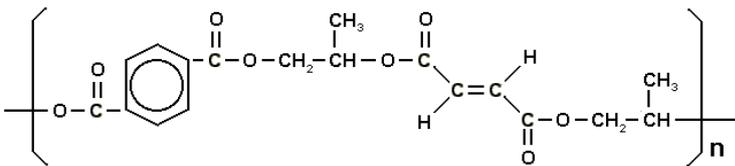
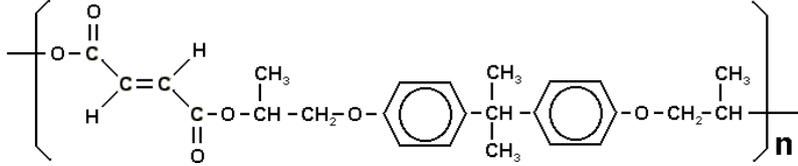
Figura 2: Representação da reação de reticulação do poliéster insaturado com estireno. [6]

Para dar início à reação de reticulação utiliza-se um agente iniciador ($R\bullet$), que usualmente é o peróxido de metiletil cetona (MEKP). Geralmente, porém incorretamente, o iniciador é conhecido como catalisador, portanto é muito comum se ouvir este termo no meio industrial. O agente iniciador gera radicais livres nas ligações insaturadas do estireno e do poliéster, possibilitando a formação das ligações cruzadas e gerando uma rede interconectada de cadeias poliméricas. Nesta reação também se utiliza ativadores, geralmente o octanoato ou naftenato de cobalto, que normalmente já vem adicionado à resina. A quantidade de iniciador e ativador adicionados controla a velocidade de reação e, portanto, o tempo de gel (*potlife*) que interfere significativamente na aplicação da resina.

A reação de reticulação do poliéster é altamente exotérmica e a temperatura máxima de cura também é afetada pela variação da quantidade de iniciador adicionado, sendo que uma maior adição de iniciador aumenta sua temperatura de cura, o que pode interferir em suas propriedades mecânicas. Geralmente uma amostra de poliéster curada à temperatura ambiente não estará completamente reticulada e, portanto, não apresentará seu melhor desempenho. Neste caso é recomendado realizar uma pós-cura a temperaturas elevadas para completar a reticulação do material. Por outro lado, se o calor liberado durante a cura for excessivo, poderá ocorrer a degradação do poliéster, prejudicando suas propriedades. Desta forma, é necessário avaliar a concentração ideal destes componentes para se obter o melhor desempenho do poliéster e manter um *potlife* adequado para aplicação. [7]

Os principais tipos de poliésteres insaturados comercializados estão mostrados na Tabela 1. Eles se diferenciam em relação aos tipos de diácidos e diálcoois utilizados em sua produção e em suas propriedades finais. Por exemplo, as resinas ortoftálicas são mais rígidas em relação às resinas isoftálicas, tem *potlife* mais longos, menor resistência química, apresentam resistência ao impacto e à tração menores e são menos viscosas. De uma maneira geral, as resinas de poliéster insaturadas têm resistência à tração variando na faixa de 40-90 MPa, módulo de elasticidade em tração na faixa de 2 a 4,5 GPa e deformação de ruptura de 3-5 %. A resistência à compressão situa-se na faixa de 90 a 250 MPa [7].

Tabela 1: Principais tipos de poliésteres insaturados.

| TIPOS | COMENTÁRIOS/ FÓRMULAS QUÍMICAS |
|--------------|---|
| Ortoftálica | <p>Resina mais comum de menor custo para usos básicos, não nobres.</p>  |
| Isoftálica | <p>Possui resistência mecânica pouco superior à ortoftálica, porém baixa resistência a UV.</p>  |
| Tereftálica | <p>Melhores características mecânicas, químicas e térmicas que as anteriores, porém, tem alto custo.</p>  |
| Bisfenólica | <p>Possui melhores resistência química, térmica e mecânica que as resinas ftálicas.</p>  |

2.2 Poliéster para aplicação em sinalização viária

A resina de poliéster é utilizada em dispositivos de sinalização viária, tanto na produção de peças como os tachões, quanto em adesivos para fixação destes dispositivos no asfalto. A Figura 3 apresenta fotografia destes dispositivos e do adesivo.



Figura 3: Dispositivos de sinalização viária. Tachões (esquerda) e tachas refletivas (direita). A seta indica o adesivo de poliéster utilizado para colar os dispositivos.

Segundo a norma ABNT 14636:2013 [8], as tachas e tachões são dispositivos auxiliares na sinalização horizontal viária, constituídos por corpos resistentes aos esforços provocados pelo tráfego, possuindo elementos retrorefletivos de cores compatíveis com a marcação viária. Os tachões também têm a função de canalizar o tráfego em algumas vias.

Os tachões são dispositivos confeccionados em poliéster com cargas minerais não reativas, que podem ser dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), pó de mármore (carbonato de cálcio) ou talco (silicato de magnésio). Estes aditivos usualmente são acrescentados para controle de processamento, viscosidade ou densidade, o que facilita a aplicação, e também para diminuir os custos de produção. Por outro lado, a adição de cargas minerais aumenta a rigidez do adesivo, podendo torná-lo mais frágil. A influência da carga mineral nas propriedades do adesivo será maior quanto maior for a quantidade adicionada, sendo possível encontrar formulações com quantidades superiores a 50 % em massa de cargas minerais nos adesivos para sinalização viária.

Os adesivos de poliéster são utilizados para fixação de tachas e tachões em vias, visando uma boa adesão entre o asfalto e o dispositivo. Tais dispositivos devem resistir às adversidades encontradas nas rodovias, como esforços de impacto e compressão, provocados por carros e caminhões ao passar sobre os dispositivos, e também às intempéries encontradas como altas variações de temperatura, exposição à radiação ultravioleta e ambientes úmidos e corrosivos. Os adesivos também apresentam aditivos não reativos em sua formulação.

Alguns dos desafios enfrentados por empresas deste segmento são os danos provocados nas tachas e tachões devido à sobrecarga imposta por automóveis sobre os dispositivos, que podem danificar seus elementos refletivos, quebrá-los ou desprendê-los da via. Além desta sobrecarga, outros fatores podem levar ao mau funcionamento destes dispositivos, como uma formulação inapropriada para o adesivo, que pode prejudicar seu desempenho, e também uma instalação inadequada dos dispositivos, que pode gerar concentradores de tensão nas tachas e tachões e induzir a falha.

2.3 Dolomita

A dolomita é um mineral de grande abundância e baixo valor agregado existente em várias regiões do mundo, como no México, EUA, Rússia, em vários países europeus e inclusive no Brasil na região de Minas Gerais [9]. A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, encontrada em rochas calcárias geralmente associadas com a calcita, CaCO_3 . Neste mineral, os cátions Ca^{2+} são substituídos por Mg^{2+} na estrutura cristalina. A Figura 4 apresenta o sistema cristalino hexagonal da dolomita, onde pode-se observar um arranjo em camadas de carbonatos intercaladas entre camadas de cálcio e magnésio. [10]

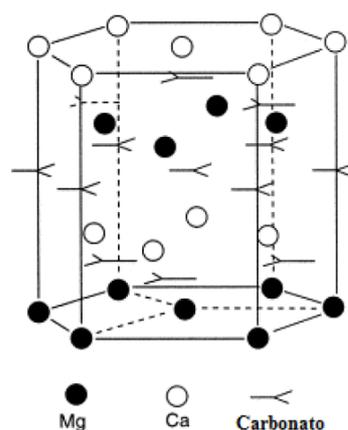


Figura 4: Estrutura cristalina da dolomita. [10]

A proporção entre cálcio e magnésio varia na composição do mineral, dependendo das jazidas onde o mineral é encontrado. Por se tratar de uma rocha sedimentar, formada pela

precipitação de soluções salinas, esta variação está relacionada às condições de formação da rocha, como disponibilidade de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , pressão e temperatura.

A dolomita e a calcita usualmente são usadas nas mesmas aplicações. Na indústria civil, esses minerais são utilizados na produção de cimento e gesso. Na indústria agrícola, são usados para corrigir o pH do solo e na indústria metalúrgica a dolomita também é utilizada para produção de refratários [11].

A dolomita também é muito utilizada como aditivo para plásticos e borrachas. Por ser um material de baixo custo, este mineral é utilizado neste segmento como um aditivo de preenchimento, reduzindo a quantidade dos outros componentes utilizados e também o custo do material final. Os aditivos de preenchimento em polímeros modificam as propriedades do material, normalmente tornando-os mais rígidos, com aumentos no módulo de elasticidade e dureza, também diminuem sua resistência à ruptura e deformação específica. Adesakin e colaboradores [12], estudaram a influência do teor de dolomita em uma resina poliéster, variando a concentração de 5 % até 50 % em massa de aditivo. Os resultados mostraram aumentos na rigidez, sendo o máximo obtido com 30 % de aditivo, por outro lado, a resistência à ruptura diminuiu quase pela metade ao se adicionar apenas 5 % do aditivo e esta tendência se mostrou a mesma para as demais concentrações. Neelkamal e colaboradores [13] também observaram o mesmo comportamento ao se produzir compósitos de dolomita em poliuretano com concentrações de 10 %, 20 %, 30 % e 45 %, com aumentos em até 38 % na dureza Shore D, passando de 66 para 91 shore D ao se acrescentar 45 % de aditivo. Por outro lado, a resistência à ruptura decresceu pela metade para o mesmo compósito. Os autores mostraram que houve uma tendência quase linear na redução da resistência à ruptura e na deformação específica na faixa de concentração de dolomita utilizada. Para aplicações onde se deseja aumentar a rigidez do polímero, percebe-se que a dolomita é um bom aditivo, porém é importante se fazer um balanço entre o custo/propriedades para se avaliar quanto aditivo deve ser utilizado, sem que suas propriedades interfiram na aplicação fim de forma negativa.

2.4 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) foram observados pela primeira vez pelo pesquisador Sumio Iijima em 1991 [14]. Ele utilizou a técnica de descarga de arco para produzi-los. Nesta ocasião, o pesquisador observou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Dois anos depois Iijima e colaboradores no Japão evidenciaram nanotubos de parede simples (SWCNT – *Single-Wall Carbon Nanotubes*) [15].

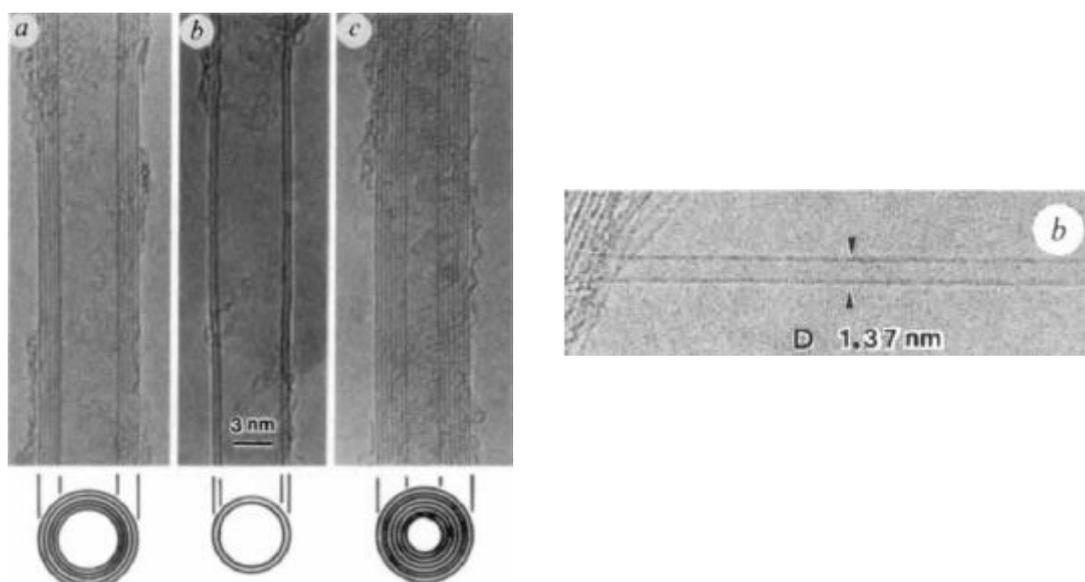


Figura 5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (esquerda) e simples (direita) obtidas por Iijima e colaboradores. ^[14,15]

Os nanotubos de carbono de paredes simples são estruturas tubulares que apresentam apenas uma parede onde os átomos de carbono têm hibridização sp^2 e estão organizados em hexágonos. Nesta estrutura, os átomos de carbono apresentam orbitais p livres para formar ligações π . Essas ligações, que são mais fortes do que as ligações σ de uma hibridização sp^3 , fazendo com que os nanotubos tenham uma alta condutividade eletrônica e uma resistência mecânica única. Já os nanotubos de carbono de paredes múltiplas apresentam tubos concêntricos com várias camadas, e propriedades elétricas e mecânicas

que são influenciadas pelo número de camadas, mas em geral inferiores às propriedades do SWCNT.

Desde sua descoberta, os nanotubos de carbono (NTC) vêm conquistando enorme interesse devido a, além de exibirem excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, também apresentarem alta flexibilidade e baixa densidade, o que os torna muito atrativos para uma variedade de aplicações [16]. Como exemplo, os nanotubos de carbono de camada simples (SWCNT) apresentam módulo de elasticidade na ordem de 1 TPa, que é muito superior a diversos materiais existentes, resistência à tração de 200 GPa e condutividade térmica obtida teoricamente de 6600 W/mK [17]. SWCNT podem apresentar condutividade similar a metais ou semicondutores, dependendo de sua estrutura eletrônica. Por outro lado, os nanotubos de carbono de camada múltipla (MWCNT) apresentam valores de módulo de elasticidade entre 0,27-0,95 TPa, resistência à tração de 11-63 GPa [18] e um experimento com MWCNT isolados mostrou valores de condutividade térmica entre 200-3000 W/mK [19].

A síntese dos NTC pode ser feita por três métodos, descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química em fase vapor (CVD) [20]. Os dois primeiros métodos produzem NTC em menor escala, enquanto o terceiro método é utilizado para produção em larga escala e é o método atualmente mais adotado por empresas produtoras de nanotubos em todo o mundo. O método de descarga de arco elétrico consiste em passar uma elevada corrente por dois eletrodos de grafite. Um arco elétrico irá se formar entre os eletrodos e os átomos de carbono do grafite irão vaporizar e formar os nanotubos de carbono. Este método é reconhecido por formar nanotubos de paredes simples e de paredes múltiplas de excelente qualidade estrutural. O método por ablação a laser consiste em incidir pulsos de laser de alta energia sobre um substrato de grafite com partículas catalisadoras de Ni e Co, por exemplo, em um forno a altas temperaturas, sob atmosfera inerte. Nessas condições haverá a vaporização dos átomos de carbono e a formação dos nanotubos de carbono. Já o método de CVD consiste em se inserir uma fonte de carbono, normalmente hidrocarbonetos, em um forno a temperatura elevada. Esses hidrocarbonetos são decompostos e geram átomos de carbono. Em um substrato dentro do forno são colocadas

partículas de catalisador onde haverá a organização dos átomos de carbono na forma de nanotubos de carbono. A Figura 6 mostra um esquema ilustrativo dos processos de síntese.

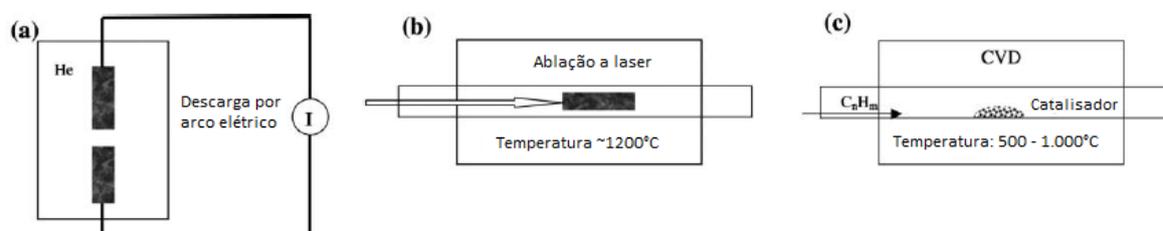


Figura 6: Esquemas ilustrativos das formas de síntese dos nanotubos de carbono. (a) Descarga por arco elétrico, (b) Ablação a laser, (c) Deposição química em fase vapor (CVD).^[20]

A produção de nanotubos de carbono já é realizada em vários países, como EUA, China, Bélgica, Alemanha, Japão e Brasil, sendo que a escala mundial já ultrapassa milhares de toneladas/ano. O preço dos MWCNT também tem ficado bastante atrativo, chegando a ser inferior a U\$100,00/kg o que viabiliza sua utilização nas diversas aplicações [16]. No Brasil, várias universidades e centros de pesquisa já sintetizam nanotubos de carbono em escala laboratorial para uso em P&D, sendo o Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano), o maior produtor de nanotubos de carbono do país. O CTNano apresenta uma produção de MWCNT pela técnica CVD em escala piloto, podendo atingir atualmente 100kg/ano.

Dentro deste contexto de disponibilidade do insumo nanométrico, o aumento no desempenho de compósitos baseados em polímeros com a adição de nanotubos de carbono é fonte de grande expectativa e muito trabalho de pesquisa e desenvolvimento [21-23]. Os nanocompósitos poliméricos de NTC são uma das primeiras aplicações que estão chegando ao mercado. No entanto, o desafio desta área é enorme, pois, para começar, as inusitadas propriedades dos nanotubos de carbono dependem de vários fatores, como seu comprimento e diâmetro, ou seja, razão de aspecto, funcionalização de sua superfície, área superficial específica, além do seu método de preparação, entre outros. Além disso, um grande desafio para utilização de NTC é a dificuldade de dispersão desse nanomaterial, o que limita a transferência de propriedades desejada.

2.5 Nanocompósitos Poliméricos

Compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais componentes de natureza físico-química diferente, produzindo um material com propriedades ponderadas entre eles. Em um compósito polimérico tem-se um polímero sendo o componente principal (matriz) que constitui a maior fração do material e nesta matriz são introduzidas outras espécies, como aditivos inorgânicos ou fibras, como a fase dispersa do compósito (cargas) [24]. As dimensões das cargas que compõem o compósito podem variar desde a escala macro à escala nanométrica, sendo no segundo caso, denominados nanocompósitos. O fato de se utilizar cargas nanométricas possibilita a formação de compósitos com propriedades diferenciadas em relação aos compósitos com cargas micro ou macrométricas. Este fenômeno acontece devido ao grande aumento da área superficial da carga, que surge com a diminuição das dimensões nos nanomateriais.

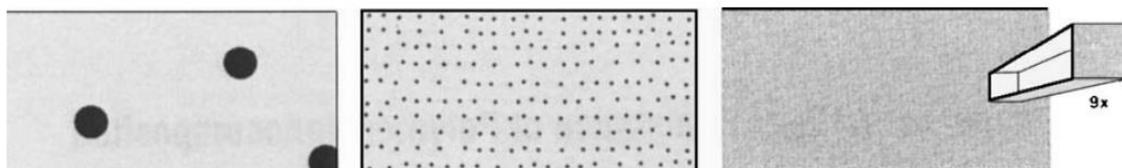


Figura 7: Correlação entre o número de partículas, tamanho de partículas e área superficial existente em um determinado volume para compósitos com 3% vol. de partículas esféricas de TiO_2 distribuídas uniformemente nos 3 casos. [25]

A Figura 7 ilustra o aumento do número de partículas e da área superficial de contato partícula/matriz com a diminuição do tamanho da carga no compósito [25]. Segundo Wetzel, ao se preencher um volume de $50.000 \mu\text{m}^3$ com partículas esféricas de TiO_2 (3% vol) com diâmetro de $10 \mu\text{m}$, uniformemente distribuídas, observa-se apenas 3 partículas neste volume (esquerda). Por outro lado, este número aumenta significativamente ao se utilizar partículas com $1 \mu\text{m}$ e ainda mais com partículas de 100 nm , passando a 2860 partículas (centro) e mais de 3 milhões de partículas nanométricas (direita). Ao diminuir o diâmetro das partículas, a razão entre a área da superfície e seu volume interno aumenta e

no caso dos nanomateriais, as propriedades acabam sendo fortemente influenciadas pelos fenômenos de superfície e sua interface com a vizinhança.

O sucesso na produção de nanocompósitos está diretamente relacionado a conseguir-se uma boa dispersão e distribuição da carga na matriz, assim como uma boa interação entre os dois componentes. Através da interface, a carga e o polímero podem exibir forte adesão por interações intermoleculares, como forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou também por ligações covalentes, transferindo as propriedades de um componente para o outro e reforçando o compósito [26].

Os nanotubos de carbono são estruturas de carbono que tendem a interagir entre si por forças de Van der Waals, aglomerando-se, o que dificulta enormemente a dispersão e a interação com os polímeros. A fim de conseguir uma melhor dispersão, diversos pesquisadores têm realizado etapas de funcionalização dos nanomateriais antes da adição aos polímeros, que consiste em adicionar grupos funcionais em sua superfície, para que eles passem a interagir melhor com a matriz. Estes grupos funcionais podem formar interações intermoleculares ou ligações covalentes entre o nanomaterial e o polímero, possibilitando uma boa interação e conseqüentemente a transferência de propriedades. [27-31]. A estratégia de funcionalização mais frequente é a oxidação dos nanotubos por tratamento com ácidos concentrados como HNO_3 ou $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ que inserem grupos oxigenados como carboxilas, hidroxilas lactois e lactonas em defeitos existentes na superfície e extremidades dos tubos [32-34]. Grupos oxigenados também podem ser encontrados na estrutura dos polímeros, como por exemplo no poliéster, o que contribui para uma melhor interação entre nanotubo – polímero através de ligações covalentes ou interações intermoleculares, possibilitando assim uma melhor dispersão. Gojny e colaboradores [35] mostraram que MWCNT funcionalizados pela metodologia relatada acima interagem eficientemente com epóxi, reduzindo a aglomeração dos nanotubos e possibilitando um reforço na estrutura do compósito. A Figura 8 apresentada neste trabalho mostra um nanotubo resistindo à fratura após ocorrer a falha do polímero. O autor atribuiu este reforço a uma boa interação entre nanotubo oxidado – polímero.

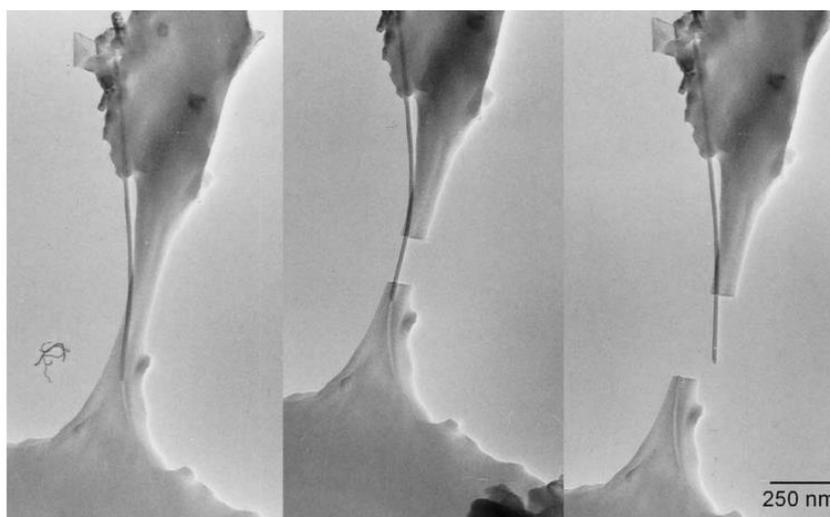


Figura 8: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando o reforço de um nanotubo de carbono em um compósito de epóxi.^[35]

Além de uma eficiente funcionalização dos nanomateriais, é necessário o uso de técnicas especiais de mistura para sua inserção em polímeros. Uma simples mistura com agitadores mecânicos não é capaz de dispersar a carga em escala nanométrica, isto apenas separa os nanotubos em grandes aglomerados de escala micrométrica ou até milimétrica. No caso de polímeros termorrígidos como o poliéster e epóxi, destacam-se o uso de dispersores de alto cisalhamento, como moinhos de três rolos ou misturadores planetários, para se obter boas dispersões em escala nanométrica no pré-polímero, que é um líquido viscoso antes da reticulação [36-41]. Tais processamentos são capazes de gerar um alto cisalhamento entre os nanomateriais e o polímero, desfazendo os aglomerados e dispersando-os na resina de partida.

As características dos nanotubos de carbono influenciam as propriedades dos compósitos poliméricos e para se estimar o comportamento mecânico destes compósitos, vários pesquisadores [42-44] buscam relacionar resultados experimentais utilizando modelos micromecânicos a fim de inferir, por exemplo, sobre a tendência da rigidez dos compósitos através do módulo de elasticidade. Utilizam-se modelos desenvolvidos originalmente para fibras curtas que levam em consideração a fração volumétrica e a razão de aspecto do aditivo utilizado. Outros trabalhos [46,47] propõem modificações nos métodos já existentes para tentar adequá-los aos nanotubos, incluindo variáveis como a curvatura, a orientação e aglomeração dos nanotubos. O modelo mais difundido na literatura para a

análise de compósitos com nanotubos é o de Halpin-Tsai [45] (Equação 1), que leva em consideração uma distribuição randômica da carga nanométrica e relaciona a variação do módulo em função da fração volumétrica e da razão de aspecto.

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} \left(\frac{1 + 2(l/d)\eta_L V_a}{1 - \eta_L V_a} \right) + \frac{5}{8} \left(\frac{1 + 2\eta_T V_a}{1 - \eta_T V_a} \right) \right] \quad [1]$$

onde E_c = módulo de elasticidade do compósito, E_m = módulo da matriz, V_a = fração volumétrica do aditivo, l/d = razão de aspecto do aditivo.

Os parâmetros η_L e η_T deste modelo são calculados pelas Equações 2 e 3. Estes parâmetros são utilizados para o ajuste matemático do modelo e não apresentam uma nomenclatura específica.

$$\eta_L = \frac{E_a/E_m - 1}{E_a/E_m + 2l/d} \quad [2]$$

$$\eta_T = \frac{E_a/E_m - 1}{E_a/E_m + 2} \quad [3]$$

onde E_a = módulo de elasticidade do aditivo.

Além disso, alguns autores buscam relacionar as propriedades mecânicas com o fenômeno de percolação das cargas no compósito, no qual se obtém uma rede interconectada dos nanotubos de carbono pela matriz [48,49]. Após a percolação, a condutividade térmica e elétrica dos compósitos aumenta expressivamente, cerca de algumas ordens de grandeza [50-52], como pode ser visto na Figura 9, porém este comportamento nem sempre é o mesmo para as propriedades mecânicas.

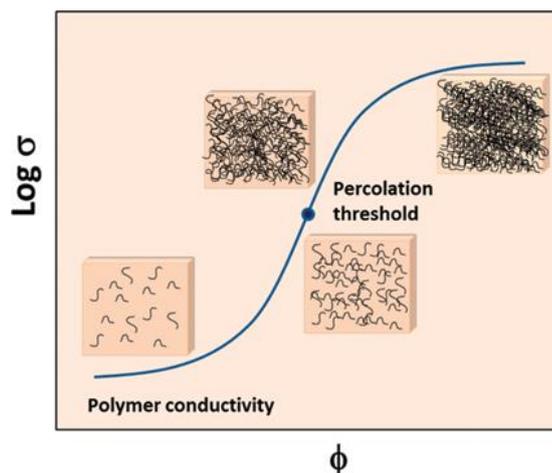


Figura 9: Esquema que ilustra o aumento da condutividade elétrica após a percolação.

Na verdade o tema é complexo e a literatura científica apresenta resultados variados para as propriedades mecânicas. Em muitos trabalhos a relação entre propriedades mecânicas e quantidade de NTC é assumida como linear dentro de uma faixa de concentração baixa. [53-56] Sabe-se que alguns fatores influenciam a qualidade da dispersão à medida em que se aumenta a quantidade de aditivo, como por exemplo a razão de aspecto e a funcionalização. Nanotubos muito compridos ou não funcionalizados tendem a formar aglomerados com dimensões até micrométricas que prejudicam as propriedades dos compósitos, gerando desvios significativos nas modelagens teóricas propostas. Na revisão da literatura realizada não foram identificados modelos micromecânicos, ou adequações destes, voltados ao estudo dos compósitos híbridos, com cargas de dimensões diferentes, possivelmente devido à complexidade deste tipo de sistema que demandaria modelos matemáticos sofisticados com mais variáveis.

A produção de compósitos aditivados com nanotubos de carbono tem sido relatada na literatura científica desde 1994 com o trabalho de Ajayan e colaboradores [57]. Dentre os vários trabalhos publicados, muitos deles envolvem a produção e caracterização mecânica de compósitos de poliéster com NTC e outros nanomateriais de carbono [58-63]. Pela adição de nanotubos, diversos autores observaram melhorias no desempenho mecânico dos compósitos, com aumentos em módulo de elasticidade, resistência à ruptura e tenacidade, como será melhor descrito a seguir.

Seyhan e colaboradores [58] observaram aumentos de até 15 % em resistência à tração para compósitos com 0,5 % de MWCNT funcionalizados com grupos amina em resina de poliéster isoftálica. Os compósitos foram processados utilizando um moinho de 3 rolos e foram obtidas dispersões eficientes dos NTC. Já o trabalho de Beg e colaboradores [59] focou em produzir compósitos com 0,5 % de MWCNT em resina poliéster ortoftálica através de dispersão com solvente THF em ultrassom de banho. Os autores observaram aumentos de 22 %, 20 %, 28 % e 87 % na resistência a ruptura, módulo de elasticidade, resistência ao impacto e deformação específica, respectivamente. Makki e colaboradores [60] também relataram melhorias em propriedades mecânicas dos compósitos com 0,3 % de MWCNT em poliéster, onde obtiveram aumentos de 4,2 %, 86 %, 12,7 % na resistência à tração, deformação específica e módulo de elasticidade, respectivamente. Em estudos de compósitos com grafeno, Liu e colaboradores [61] produziram compósitos com 0,08 % de grafeno e obtiveram aumentos de 53,6% em resistência a tração e 48,4 % em módulo de elasticidade. Esses autores também obtiveram aumentos de até 18 °C em temperatura de transição vítrea (Tg), o que possibilita o uso do epóxi em temperaturas mais elevadas. Melhorias de propriedades também foram observados por Bora e colaboradores [62] ao produzir compósitos com até 3 % de óxido de grafeno, onde foram obtidos aumentos de até 76 % e 41 % em resistência à tração e módulo de elasticidade e também aumento de 8 °C em Tg.

Um desafio relatado em vários trabalhos [58,63] foi a volatilização do estireno durante o processamento. Devido ao cisalhamento gerado durante a dispersão dos nanomateriais de carbono na resina, ocorre um aquecimento do material, o que aumenta a volatilização do estireno que compromete a reticulação e conseqüentemente as propriedades mecânicas do material final. Para contornar esta situação Monti e colaboradores [63] adotaram a estratégia de processamento em um moinho de três rolos com resfriamento dos rolos, o que minimizou o efeito da volatilização. O uso de dispersores de alto cisalhamento como Turrax ou Silverson também podem ser uma alternativa eficiente, pois podem ser acoplados a sistemas fechados, impedindo a volatilização do estireno.

O poliéster é utilizado em muitas aplicações já aditivado com cargas minerais e ao se adicionar uma segunda carga à sua formulação, obtém-se um compósito híbrido, ou seja um compósito com dois ou mais aditivos. Em um compósito híbrido os aditivos presentes

apresentam composições, dimensões e/ou formatos diferentes e possibilitam a formação de um material multifuncional, com propriedades combinadas da matriz e das diferentes cargas inseridas [64]. Os compósitos híbridos mais conhecidos são os de fibras de vidro e carbono, nestes compósitos utiliza-se a fibra de carbono pois são resistentes, rígidas e de menor densidade, porém são caras, já as fibras de vidro são mais baratas, mas é necessário uma sobreposição de várias camadas para obter maior rigidez. Desta forma, é considerado que com a adição de nanomateriais, é possível obter um híbrido mais leve, resistente e tenaz com custo inferior aos compósitos só de fibra de vidro ou só de fibra de carbono. [1]

Os nanotubos de carbono são excelentes cargas para se produzir compósitos híbridos, já que apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas e muito baixa densidade. Saleh e colaboradores [65] produziram compósitos híbridos de dolomita e nanotubos de carbono em resina fenólica por duas metodologias. Na primeira, foi realizada uma mistura física entre os NTC e a dolomita, utilizando um moinho de bolas e na segunda metodologia os nanotubos de carbono foram sintetizados sobre a superfície da dolomita e então foram misturados à resina fenólica. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que os compósitos híbridos apresentaram ao mesmo tempo, melhoria em condutividade térmica e em dureza, sendo que os maiores ganhos em ambas propriedades foram observados para o compósito híbrido no qual os NTC foram sintetizados sobre a dolomita. Os autores atribuíram estes ganhos à melhor dispersão dos nanotubos de carbono pelo segundo método, o que possibilitou a criação de uma rede conectada de nanotubos de carbono capaz de conduzir calor pela amostra mais facilmente. Chakraborty e Chattopadhyay [66] produziram compósitos híbridos de poliéster com NTC e nanopartículas de alumina (80-100 nm) com proporção em massa de 1:1, misturados em um moinho de bolas planetário. Esses pesquisadores observaram aumentos em módulo e resistência à flexão em até 57 % e 75 %, respectivamente, para um compósito com 1 % de aditivo. Para estes compósitos, o trabalho ainda relata melhoria em propriedades tribológicas, como aumento do coeficiente de fricção e resistência ao desgaste. Diversos outros trabalhos, envolvendo compósitos híbridos com nanotubos de carbono, têm sido relatados e mostram melhorias nas propriedades dos compósitos híbridos, tornando esta nova classe de materiais uma possível solução para o desenvolvimento novas tecnologias que exigem o uso de materiais multifuncionais [64].

A Tabela 2 resume um levantamento de trabalhos que descrevem a produção de compósitos de nanotubos de carbono e poliéster e os ganhos que foram obtidos pelos pesquisadores em módulo de elasticidade, resistência à ruptura e deformação específica. Não foram identificados trabalhos envolvendo a formulação utilizada neste projeto, com elevados teores de dolomita, o que evidencia um grau de inovação no tema estudado. Foi necessário comparar os resultados obtidos de maneira mais ampla, com sistemas relativamente diferentes, envolvendo híbridos com diferentes concentrações e aditivos ou compósitos binários somente com NTC ou grafeno. Percebe-se que os compósitos de poliéster produzidos normalmente apresentam concentração de nanomateriais de carbono variando entre 0,05 % e 3 % em massa, sendo que a maioria dos trabalhos apresentou seus melhores resultados para compósitos com 0,3 % e 0,5 %.

Tabela 2: Melhoria em propriedades mecânicas para compósitos de poliéster com nanotubos de carbono em trabalhos da literatura.

| Referência | Carga 1 | Carga 2 | Concentrações | Módulo de elasticidade | Resistência a ruptura | Deformação específica |
|------------|--|--------------------------------|---|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 58 | MWCNT, MWCNT-NH₂* , DWCNT, DWCNT-NH ₂ | n** | 0,1%, 0,3% e 0,5% | N | 15% | N |
| 59 | MWCNT | n | 0,5% | 20% | 22% | 87% |
| 60 | MWCNT | n | 0,1%, 0,2%, 0,3% , 0,4% e 0,5% | 12,7% | 4,2% | 86% |
| 61 | Grafeno | n | 0,04%, 0,08% , 0,16% e 0,32% | 48,4% | 53,6% | -28% |
| 62 | Óxido de grafeno | n | 1%, 2%, 3% | 41% | 76% | -47% |
| 74 | MWCNT | Fibra de vidro | 0,05%, 0,1%, 0,3% , 0,5% (MWCNT) | 20% | ~14% | N |
| 66 | MWCNT | Al ₂ O ₃ | 0,1%, 0,25%, 0,5%, 1,0% (MWCNT+Al ₂ O ₃) | 58% | 75% | N |

* Para sistemas com vários tipos e concentrações de NTC, as propriedades se referem as amostras marcadas em negrito.

** n = não existe ou não foi fornecido.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi produzir adesivos de alto desempenho baseados em nanocompósitos híbridos de poliéster, dolomita e nanotubos de carbono, para melhorar a fixação de tachas e tachões nas rodovias.

Os objetivos específicos foram:

- Otimizar a formulação comercial do adesivo de poliéster;
- Preparar nanotubos de carbono com modificações químicas que permitam integração no poliéster.
- Processar nanocompósitos híbridos de poliéster/dolomita/nanotubos de carbono e caracterizar térmica e mecanicamente, visando a aplicação como adesivos de alto desempenho.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Este trabalho foi dividido em quatro etapas, sendo que inicialmente foi realizado um estudo para otimizar a formulação de poliéster. Nesta etapa foi realizada a caracterização da formulação tradicionalmente usada pela empresa parceira, de forma a servir como referência para otimizar a proporção entre a resina poliéster e o agente iniciador usado para curar o sistema. Na segunda etapa foram realizadas a caracterização da dolomita usada como aditivo e a produção de compósitos dolomita/poliéster em diferentes concentrações. Em seguida foram realizadas a funcionalização e caracterização dos nanotubos de carbono e por fim, foram produzidos e caracterizados os compósitos híbridos com nanotubos de carbono e dolomita em poliéster. A Figura 10 apresenta um fluxograma da metodologia utilizada e cada etapa será melhor detalhada a seguir.

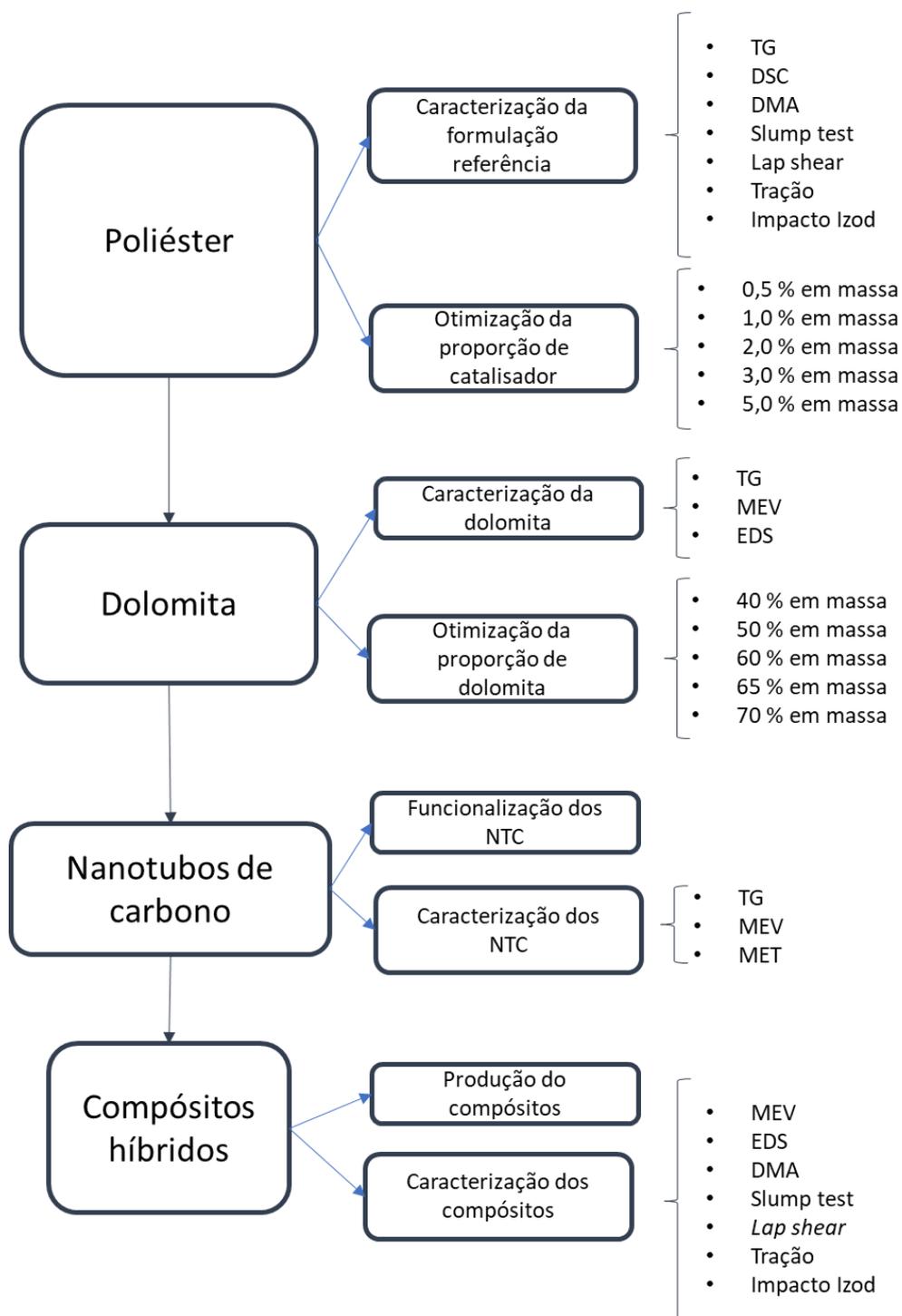


Figura 10: Fluxograma da metodologia utilizada, especificando materiais e técnicas de caracterização.

4.1 Poliéster

4.1.1 *Produção e caracterização da formulação referência*

As matérias primas utilizadas no preparo do adesivo de poliéster foram fornecidas pela empresa Vialit que já utiliza esta resina como cola para fixação de tachas e tachões nas rodovias brasileiras. A formulação utilizada pela empresa é composta basicamente por três componentes, a resina de poliéster insaturado diluída com estireno, carga mineral de dolomita e iniciador MEKP. Para aplicação em campo, o poliéster e a dolomita usualmente são misturados previamente na empresa e esta mistura é enviada até as rodovias, onde ela é misturada ao agente iniciador e colada no asfalto com as tachas e tachões.

Uma amostra de resina poliéster aditivada com dolomita foi produzida pela empresa para ser utilizada como referência para o estudo. Esta referência foi preparada seguindo o mesmo procedimento que a equipe da empresa utiliza rotineiramente. O procedimento de mistura consistiu em adicionar a resina poliéster em uma lata metálica de aproximadamente 20 litros até aproximadamente metade de seu volume e posteriormente acrescentar o pó de dolomita. A mistura foi homogeneizada com um misturador mecânico, tendo como parâmetro de controle a fluidez da resina aditivada, que era avaliada visualmente pela técnica do laboratório. Para o preparo desta mistura não se utilizou instrumentos de medida de massa ou viscosidade, devido à falta destes instrumentos na empresa, o que tornou as proporções entre os componentes desconhecidas e de difícil reprodutibilidade. Esta amostra foi denominada como “Poliéster V” neste trabalho. Além dos insumos, a empresa também nos forneceu um manual para aplicação do adesivo, no qual consta a proporção utilizada de 2 % em massa de iniciador.

O processo de reticulação da amostra poliéster V foi realizado no CTNano da seguinte maneira: Inicialmente a mistura poliéster/dolomita foi homogeneizada, utilizando um misturador mecânico por 30 min para garantir uma completa mistura dos componentes. Em seguida, pesou-se a massa da mistura poliéster/dolomita que foi então desaerada por 15 minutos em uma câmara de vácuo para retirada do excesso de bolhas. O iniciador foi pesado na proporção de 2 % em massa e então foi acrescentado à mistura. Após

homogeneização do iniciador, o material foi vertido nos moldes para produção dos corpos de prova. O material foi curado por pelo menos 16 horas à temperatura ambiente e posteriormente foi realizada uma pós-cura por mais 4 horas a 100 °C.

As matérias primas separadas, a mistura de resina poliéster/dolomita e a amostra Poliéster V depois de curada foram caracterizadas por diferentes técnicas a fim de se conhecer melhor a formulação utilizada pela empresa.

Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas para as matérias primas separadas e para o material curado em um equipamento da TA Instruments, modelo Q5000-IR a fim de se determinar a proporção entre os insumos utilizados. As condições de análise foram: faixa de temperatura 20 °C a 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 25 mL.min⁻¹.

Também foi realizada uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para o poliéster curado usando um equipamento da TA instruments, modelo Q2000, com duas rampas de aquecimento sequenciais, entre 0 °C e 200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de gás hélio. O resfriamento foi realizado sob uma rápida taxa de resfriamento, (função *equilibrate*), porém foi omitido da curva DSC, pois não foi utilizado na análise. A análise foi realizada a fim de avaliar o processo de cura da resina poliéster.

Análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram realizadas para determinar a temperatura de transição vítrea e o módulo de armazenamento do adesivo curado. Utilizou-se um equipamento da marca Netzsch, modelo 242E, em uma faixa de temperatura entre 20 °C e 160 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, frequência de 1 Hz, sob atmosfera de gás nitrogênio. As análises foram realizadas em triplicata no modo de flexão em três pontos. Os corpos de prova foram preparados com as dimensões 50 mm x 6,5 mm x 3,5 mm.

Foram testados cinco corpos de prova de cada amostra por ensaio de tração, utilizando-se uma máquina de ensaio universal da marca Emic, modelo DL10.000, com uma célula de carga de 5 kN. Os corpos de prova foram produzidos no formato de gravata, tipo I, segundo a norma ASTM D638 [67], e foram tensionados a 5 mm.min⁻¹, com o registro da força e do deslocamento obtidos até a ruptura das amostras. A partir dos dados obtidos foram determinados o módulo de elasticidade, a resistência à ruptura, a deformação específica e a tenacidade das amostras.

A resistência ao impacto dos adesivos foi obtida através de ensaios de impacto Izod, realizado em um equipamento XJ-25Z, com martelo de 2,75 J e com velocidade de 3,5 m.s⁻¹. Foram ensaiados 9 corpos de prova, com dimensões 64 x 12 x 3,5 mm, com um entalhe de 2 mm na parte central do corpo de prova.

A resistência ao cisalhamento das amostras foi monitorada pelo ensaio de *lap shear* segundo a norma ASTM D3163-01 [68]. Estes ensaios também foram realizados na máquina de ensaio universal. Foram preparados 5 corpos de prova colando duas chapas metálicas de aço A36 com o adesivo de poliéster. As superfícies das chapas foram previamente tratadas com granalha de aço (jateamento) para aumentar a rugosidade do metal e possibilitar um melhor contato com o adesivo. As chapas foram fixadas em um molde para controlar a espessura e a área de aplicação do adesivo entre as placas e então o adesivo foi aplicado, Figura 11c. Após preparados, os corpos de prova foram ensaiados com uma velocidade de 1,3 mm.min⁻¹ até a ruptura das amostras.

O ensaio de *slump test* foi utilizado para avaliação da fluidez dos adesivos produzidos neste estudo. Este ensaio foi escolhido por não demandar nenhum equipamento especial, e isto possibilita uma fácil implementação do ensaio na rotina da empresa. Utilizou-se um cone plástico como pode ser visto na Figura 11d. O material escoou livremente sobre a superfície de vidro por 3 minutos e então a resina foi fotografada para determinação do diâmetro, utilizando um papel milimetrado no fundo da placa de vidro. Os diâmetros médios foram medidos para cada adesivo e comparados, sendo que quanto maior for o diâmetro obtido, maior é o escoamento da resina.

A Figura 11 apresenta fotos dos corpos de prova e ensaios utilizados para caracterização. A Figura 11a-b apresenta fotos de corpos de prova de impacto e tração antes e após a usinagem. A Figura 11c apresenta fotos de corpos de prova do ensaio de *lap shear*, pelas imagens pode-se visualizar a camada de adesivo colando as duas chapas de aço. A Figura 11d ilustra o ensaio de *slump test*.

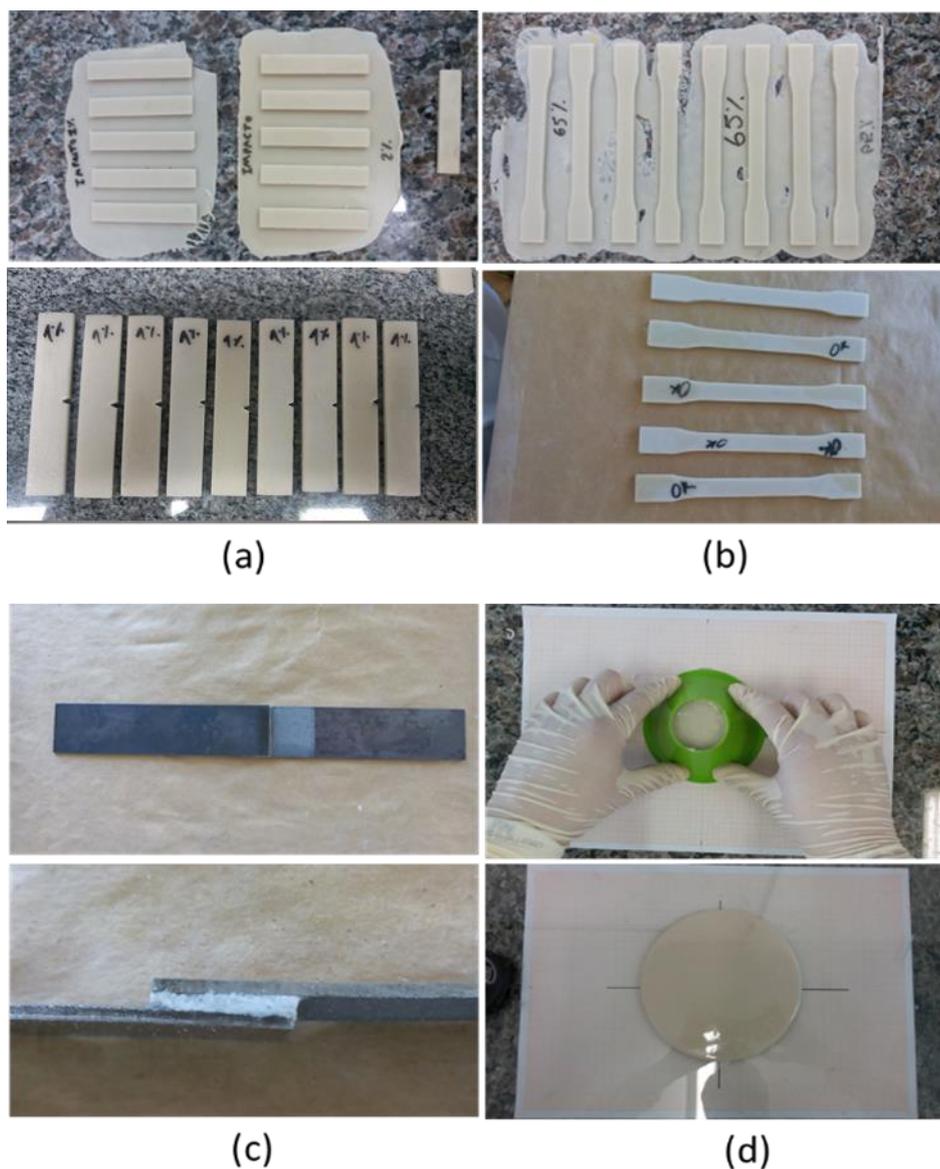


Figura 11: Imagens dos corpos de prova de (a) impacto, (b) tração, (c) lap shear e (d) aplicação do ensaio de slump test.

4.1.2 Otimização da proporção de iniciador

A fim de definir se a concentração de iniciador utilizada (2 % em massa) é realmente a proporção mais indicada, foram produzidas amostras variando a proporção de iniciador nas seguintes concentrações: 0,5 %; 1 %; 2 %; 3 % e 5 %. As amostras foram produzidas, utilizando a mesma mistura preparada na empresa Vialit, apenas variando a quantidade de iniciador. Também foi utilizada a mesma metodologia descrita na sessão anterior para reticulação das amostras e a foi realizada uma caracterização inicial por DMA. Esta técnica

foi escolhida como ponto de partida, pois por ela é possível avaliar previamente o comportamento tanto térmico quanto mecânico do adesivo. A partir dos resultados obtidos, definiu-se a amostra com melhor desempenho e realizou-se uma caracterização mais aprofundada para comparar com a amostra Poliéster V.

4.2 Dolomita

4.2.1 *Caracterização da dolomita*

A dolomita utilizada como carga mineral nos compósitos foi fornecida pela empresa parceira e apresenta granulometria de 200 mesh, segundo relato da equipe da empresa. Este aditivo foi caracterizado por microscopia óptica para avaliar o tamanho e formato dos grãos. Para isto, depositou-se uma dispersão da dolomita em óleo mineral sobre a superfície de uma lâmina de vidro que foi recoberta por uma lamínula e observou-se as amostras em um microscópio óptico da marca Zeiss, modelo AX10, no modo de transmissão.

A dolomita também foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde as micrografias foram obtidas em equipamento Quanta 200, modelo FEG-FEI 200, operando sob vácuo, com o feixe de elétrons com tensão de aceleração de 2kV. O preparo da amostra foi realizado depositando-se o pó de dolomita diretamente sobre uma fita condutiva de carbono. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada ao equipamento de MEV foi utilizada para avaliação qualitativa da composição do mineral.

4.2.2 *Otimização da proporção de dolomita*

Outro parâmetro avaliado na composição do adesivo de poliéster foi a influência da concentração da dolomita nas propriedades dos compósitos. Misturas foram preparadas com quantidades de dolomita usualmente aplicadas em adesivos para sinalização viária (40 %, 50 %, 60 %, 65 % e 70 % em massa), desta vez, elas foram reticuladas com a

concentração de iniciador determinada na sessão 4.1.2. Uma amostra de poliéster sem adição de dolomita também foi produzida para comparação.

Em seguida, as amostras foram avaliadas tanto pela sua viscosidade, quanto pelo seu desempenho nos ensaios de tração. A amostra com dolomita de melhor desempenho foi amplamente caracterizada para comparação com a amostra Poliéster V.

4.3 Nanotubos de carbono

4.3.1 *Funcionalização dos nanotubos de carbono*

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizados na produção dos nanocompósitos foram sintetizados pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais (CTNano) da Universidade Federal de Minas Gerais. Eles foram sintetizados por CVD e apresentam pureza em teor de carbono superior a 95%. Para se dispersarem melhor no poliéster, os NTC foram funcionalizados com grupos oxigenados. A funcionalização insere grupos oxigenados como carboxila, lactona, lactol e hidroxilas na superfície dos tubos, o que pode favorecer interações intermoleculares com o poliéster, facilitando e estabilizando a dispersão.

O processo de funcionalização consistiu em reagir os NTC com ácido sulfúrico e ácido nítrico concentrados, na proporção volumétrica de 3:1, em um banho de ultrassom a 70 °C por 30 min, juntamente com uma agitação mecânica. A mistura resultante foi diluída com água destilada, sob banho de gelo, e filtrada em uma centrífuga de cesto, sendo lavada repetidamente, até que fosse atingido o pH 6. O material filtrado foi então seco em estufa a 100 °C por 12 horas, macerado em moinho com almofariz e pistilo motorizado por 3 min a 35 rpm, e denominado “NTC-ox”. Este procedimento foi otimizado pelo grupo do DQ-UFMG em trabalhos anteriores [69].

4.3.2 *Caracterização dos nanotubos de carbono*

Os nanotubos de carbono funcionalizados foram avaliados por MEV. Para isto, amostras foram dispersas em álcool etílico e levadas ao ultrassom de banho por 5 min. Após isso, foram gotejadas 4 gotas da dispersão diretamente em um porta amostras constituído de uma grade de cobre com orifícios de 400 mesh, revestido com uma camada de carbono do tipo holey carbon, da marca EMS e então foram avaliadas por MEV para analisar a morfologia e comprimento dos nanotubos. O equipamento utilizado foi um Quanta 200, modelo FEG-FEI 200, operando sob vácuo, com o feixe de elétrons com tensão de aceleração de 15kV.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi realizada em um equipamento FEI Tecnai G2, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. As amostras de nanotubos dispersas na grade de cobre usadas para o MEV também foram investigadas por MET para analisar a morfologia e diâmetro dos nanotubos.

Os nanotubos de carbono foram avaliados por termogravimetria para determinar a porcentagem de funcionalização inserida à superfície dos tubos após o processo de modificação química. As análises foram conduzidas em uma faixa de temperatura de 20 °C a 1000 °C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

4.4 Nanocompósitos híbridos

4.4.1 *Produção dos compósitos híbridos*

A partir da otimização da formulação da resina de poliéster, foram preparados compósitos híbridos de NTC-ox e dolomita. Inicialmente foi feita uma tentativa de dispersar os nanotubos na resina de poliéster utilizando um moinho de três rolos, que é um equipamento muito eficiente para dispersão de nanocargas. Entretanto, não foi possível dispersar os NTC no poliéster por este processo devido à alta volatilidade do estireno

presente na resina. A resina fica cada vez mais viscosa durante o processamento no moinho de rolos pela perda do estireno, chegando até mesmo a comprometer o bom funcionamento do equipamento. Este comportamento também já foi observado por Monti e colaboradores [63] que contornou este problema resfriando os rolos do moinho para diminuir a evaporação. Esta estratégia foi testada pela equipe, mas ela não se mostrou eficaz.

Sendo assim, adotou-se uma metodologia diferente, onde se utilizou uma resina epóxi como resina base para dispersar os nanotubos de carbono no moinho de rolos. A resina epóxi utilizada foi a diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que é uma resina bastante estável e que não apresenta componentes voláteis, portanto, uma boa resina para ser processada no moinho de rolos. Com ela, foi preparado um concentrado de NTC-ox com 5 % em massa, que posteriormente foi diluído na resina poliéster em diferentes quantidades, para produzir os compósitos com 0,10 %, 0,25 % e 0,50 % em massa, em relação a massa de resina (poliéster + DGEBA). Fazendo-se uma correção para a massa total dos compósitos híbridos, que levarão 40 % em massa aproximadamente de dolomita, as concentrações de NTC-ox foram 0,06 %, 0,15 % e 0,30 % em massa respectivamente, e estas serão as concentrações utilizadas para se referir aos compósitos, desta parte do texto em diante (Compósito 0,06% NTC, Compósito 0,15% NTC e Compósito 0,30% NTC). A mesma massa de DGEBA foi adicionada a todos os compósitos para eliminar possíveis interferências deste componente nas propriedades avaliadas. Os parâmetros utilizados durante o processamento no moinho de rolos foram: 2 passadas com gaps dianteiro/traseiro de 50 μm /100 μm , e 8 passadas com gaps 5 μm /10 μm , com rotação dos rolos de 150 RPM.

Para misturar o concentrado de NTC-ox no poliéster, utilizou-se um dispersor Turrax por 10 min, com rotação 20.000 RPM. Uma nova amostra referência, contendo a mesma concentração de epóxi que os compósitos, também foi produzida para comparação. Esta amostra foi denominada "Poliéster c/ DGEBA". As amostras foram então aditivadas com a mesma carga de dolomita e curadas com o MEKP, nas concentrações ideais definidas durante a etapa de otimização do adesivo (40 % de dolomita e 1 % de iniciador). Os nanocompósitos e a nova referência foram amplamente caracterizados para avaliação das propriedades. A Tabela 3 apresenta a composição de cada compósito híbrido produzido.

Tabela 3: Composição dos compósitos híbridos.

| <i>Amostra</i> | <i>Poliéster (%)</i> | <i>DGEBA (%)</i> | <i>Iniciador (%)</i> | <i>Dolomita (%)</i> | <i>NTC-ox (%)</i> | <i>Total (%)</i> |
|--------------------|----------------------|------------------|----------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Poliéster c/ DGEBA | 53,5 | 5,6 | 0,99 | 39,8 | 0,00 | 100,0 |
| Comp 0,06% | 53,5 | 5,6 | 0,99 | 39,8 | 0,06 | 100,0 |
| Comp 0,15% | 53,4 | 5,6 | 0,99 | 39,8 | 0,15 | 100,0 |
| Comp 0,30% | 53,4 | 5,6 | 0,99 | 39,7 | 0,30 | 100,0 |

4.4.2 Caracterização dos compósitos híbridos

Os compósitos híbridos foram caracterizados pelas técnicas já relatadas anteriormente (ver fluxograma de metodologia), nas mesmas condições de ensaios, para se manter os padrões de comparação. Estes compósitos também foram caracterizados por MEV para avaliar a morfologia e a dispersão dos aditivos na matriz de poliéster. Foram preparadas criofraturas das amostras, fragmentando-as após congeladas com nitrogênio líquido e posteriormente fixando-as a um *stub* com uma fita condutiva de carbono. Estas amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e então foram analisadas por MEV e EDS. As amostras avaliadas foram a de poliéster com 1% inic./40% dol, poliéster c/ DGEBA e o compósito com 0,30 % de NTC-ox, que apresentam diferenças entre si relevantes para a análise deste trabalho em função da presença/ausência de DGEBA e nanotubos de carbono.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Poliéster

5.1.1 Composição

Com o objetivo de identificar qual foi a proporção de dolomita acrescentada na mistura preparada na Vialit, realizaram-se análises de termogravimetria das matérias primas separadamente (resina poliéster e dolomita) e da amostra curada poliéster V. A seguir está apresentada a Figura 12 com as curvas obtidas.

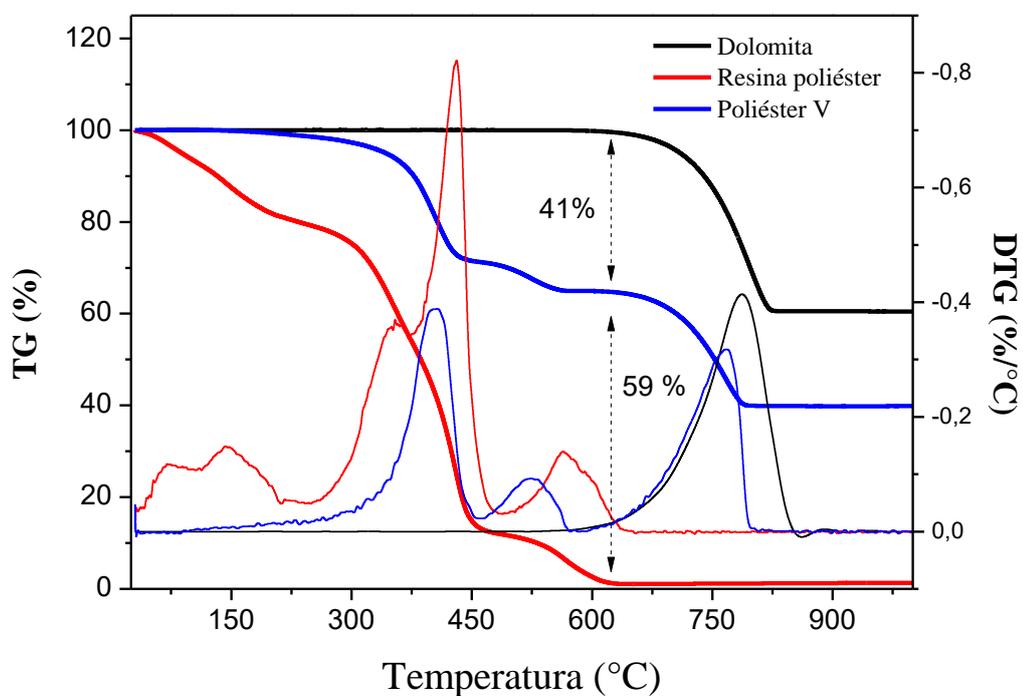


Figura 12: Curvas TG das matérias primas e da amostra curada poliéster V em atmosfera de ar sintético.

A partir das curvas de TG foi possível avaliar a variação da massa dos materiais ao serem submetidos a um aquecimento controlado. Pode-se observar que a dolomita (curva em preto) é bastante estável até 630 °C, mas ao continuar aquecendo, a dolomita apresenta perda de cerca de 41 % de sua massa entre 630 e 800 °C, devido à saída do carbonato, gerando gás carbônico e restando 59 % de resíduo na forma de óxidos de cálcio e magnésio. [70] Diferentemente, o poliéster puro (curva em vermelho) apresentou uma degradação oxidativa completa até aproximadamente 630 °C. Desta forma, é possível definir a proporção de dolomita na mistura produzida na empresa parceira (curva em azul) avaliando a quantidade de massa que foi perdida até 630 °C, equivalente ao poliéster, e a quantidade que saiu em temperatura superior a 630 °C, equivalente à dolomita. Portanto, pode-se concluir pelas análises que a mistura contém cerca de 60 % de dolomita e 40 % de poliéster.

5.1.2 Reticulação

A fim de identificar se o material foi completamente reticulado após as 16 horas de cura à temperatura ambiente, realizou-se uma análise de DSC. Foi possível observar um pico exotérmico em 110 °C na primeira rampa de aquecimento (curva preta da Figura 13), referente à cura complementar da amostra. Já na segunda rampa de aquecimento o pico desaparece (curva vermelha). Este fato mostra que apesar do material se solidificar rapidamente (~ 10 min), ele não atinge suas melhores propriedades nas primeiras horas, sendo necessário um período prolongado para concluir a cura e atingir seu desempenho otimizado. Todas as amostras produzidas neste estudo a partir desta avaliação, passaram por um processo de pós-cura.

Do ponto de vista da aplicação deste adesivo em rodovias, a legislação brasileira exige tempos muito curtos para liberação do tráfego após a fixação dos dispositivos de sinalização, cerca de 30 min. Portanto, uma forma de acelerar esta cura seria aquecer o adesivo até 110 °C por alguns minutos logo após a aplicação, por exemplo, utilizando um

secador térmico ou com um queimador acoplado a um botijão de gás, que rapidamente tornaria o material mais resistente, impedindo que ele seja danificado nestas primeiras horas de utilização.

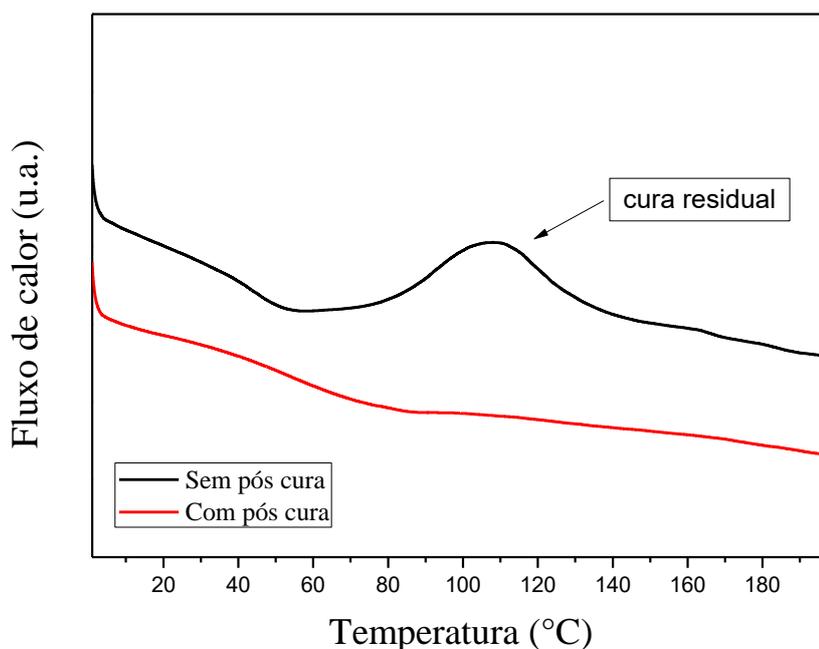


Figura 13: Curvas DSC da amostra poliéster V após a cura em temperatura ambiente e com pós cura dentro do equipamento de DSC (2ª rampa de aquecimento).

5.1.3 Viscosidade

Outra importante característica do adesivo é a sua viscosidade. Se o adesivo é muito fluido, ele escoava sob as tachas e não preenche o espaço entre a tacha e a via. Por outro lado, se o adesivo é muito viscoso sua aplicação fica prejudicada, pois é mais difícil homogeneizar e preencher o orifício que prende o pino metálico da tacha no asfalto. O ensaio de *slump test* realizado para a mistura poliéster/dolomita apresentou um escoamento da mistura com diâmetro de $(16,7 \pm 0,8)$ cm, como pode ser visto na Figura 14. Este resultado será importante, pois servirá como referência de viscosidade (poliéster V) a ser comparado com as demais amostras preparadas no trabalho.

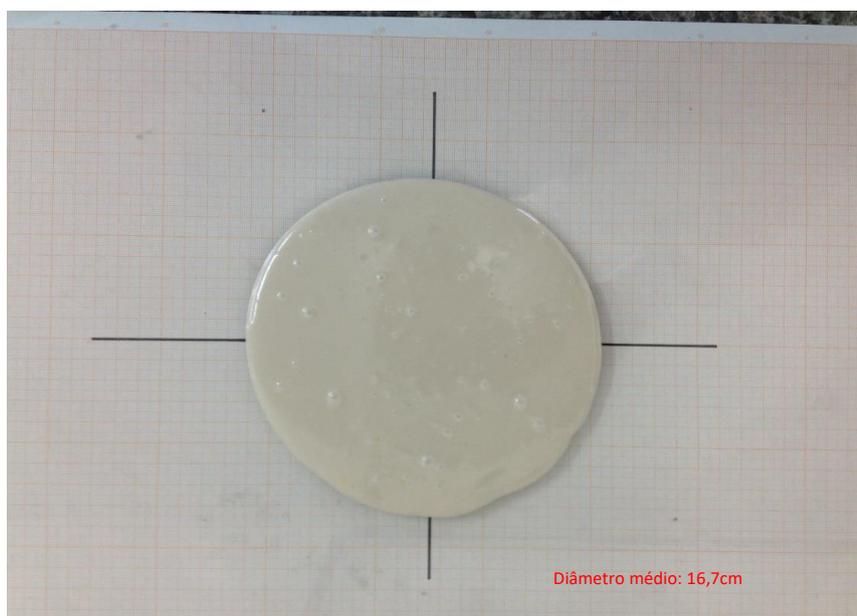


Figura 14: Fotografia do ensaio de *Slump test* da mistura poliéster/dolomita produzida na empresa parceira – poliéster V (~ 60% de dolomita).

5.1.4 Temperatura de transição vítrea

Uma importante propriedade dos adesivos é sua temperatura de transição vítrea (T_g), pois acima desta temperatura o adesivo se comporta como um elastômero e modifica significativamente as suas propriedades, podendo se tornar menos resistente e inadequado para o uso previsto. Através da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA) foi possível determinar esta temperatura para o adesivo poliéster V curado. Além da T_g , esta técnica nos fornece um indicativo sobre o comportamento mecânico do adesivo através do módulo de armazenamento (E'). Esta propriedade nos fornece informações sobre a rigidez do adesivo. A Figura 15 mostra as curvas de DMA para o adesivo.

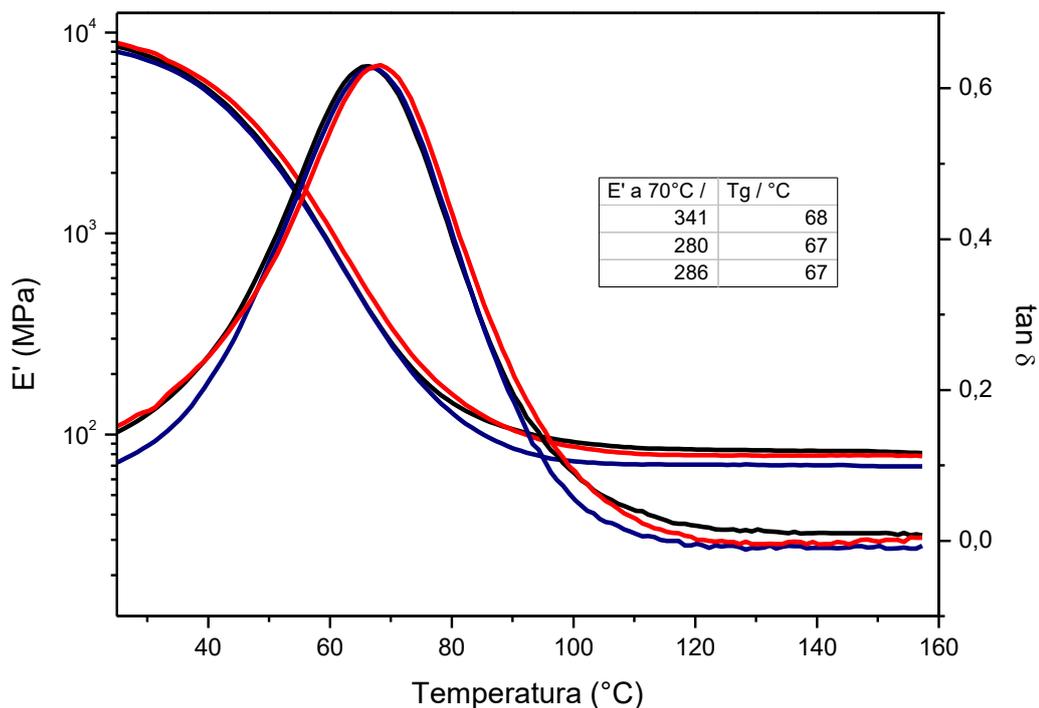


Figura 15: Análises de DMA em triplicata para a amostra poliéster V curada.

Observa-se pelas curvas que a temperatura de transição vítrea média do adesivo foi (67 ± 1) °C e se considerarmos que o asfalto em dias quentes pode alcançar 70 °C, percebe-se que o adesivo passaria a atuar com temperatura acima da Tg e ter suas propriedades prejudicadas. O módulo de armazenamento a 70 °C foi (302 ± 33) MPa, este valor servirá como referência para comparação com as outras amostras.

5.1.5 Comportamento mecânico

Foram realizados também ensaios mecânicos para avaliar o desempenho do adesivo curado quando sujeito a esforços de tração e cisalhamento. A Figura 16 apresenta as curvas obtidas para os ensaios de tração. O poliéster é um polímero termorrígido de comportamento frágil e isso pode ser observado pelas curvas, nas quais percebe-se uma

região elástica linear com inclinação elevada, mas não se observa uma região de deformação plástica, evidenciando que o material se rompe antes de sofrer grandes deformações.

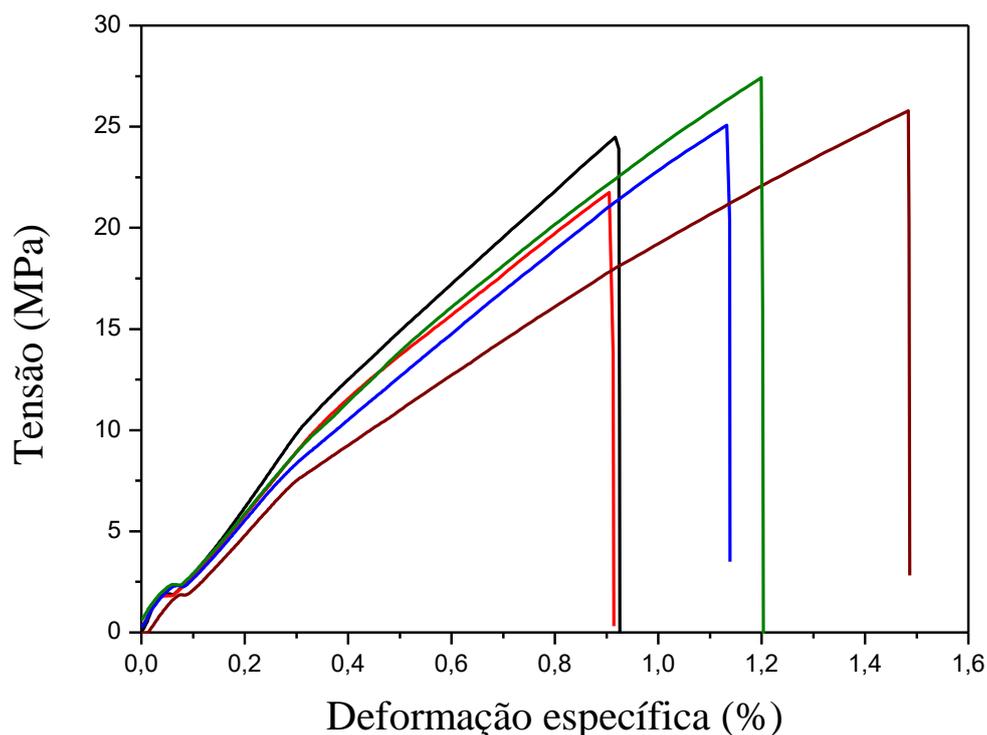


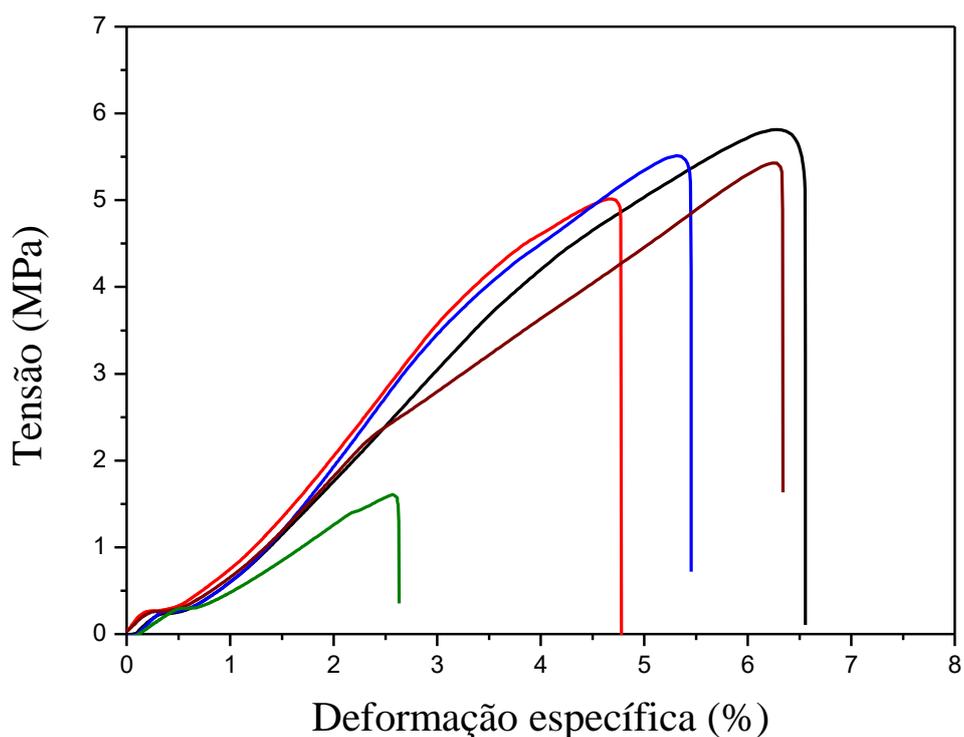
Figura 16: Curvas de Tensão x Deformação para replicatas da amostra poliéster V.

A Tabela 4 resume os resultados encontrados. Os valores obtidos para o poliéster V são da mesma ordem de grandeza de outros resultados encontrados na literatura. Adesakin e colaboradores [12], avaliaram a influência do teor de dolomita em uma resina poliéster, produzindo compósitos com 5 % à 50 % em massa de carga. Ele obteve valores para resistência à ruptura variando de 10 MPa a 30 MPa, dependendo da concentração de dolomita.

Tabela 4: Resultados do ensaio de tração da amostra poliéster V.

| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | Resistência à Ruptura / MPa | Deformação específica / % | Tenacidade / N.mm/mm ² |
|------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Poliéster curado | 3124 (± 316) | 25 (± 2) | 1,1 ($\pm 0,2$) | 17 (± 5) |

Os ensaios de *lap shear* foram realizados em cinco corpos de prova e as curvas são apresentadas na Figura 17. A resistência à ruptura média obtida foi ($4,5 \pm 1,7$) MPa.

Figura 17: Ensaios de *lap shear* para replicatas da amostra poliéster V.

A Figura 18 apresenta uma fotografia da fratura nos corpos de prova de *lap shear* mostrando uma fratura basicamente adesiva, onde a falha se propagou na interface entre o adesivo e o substrato.

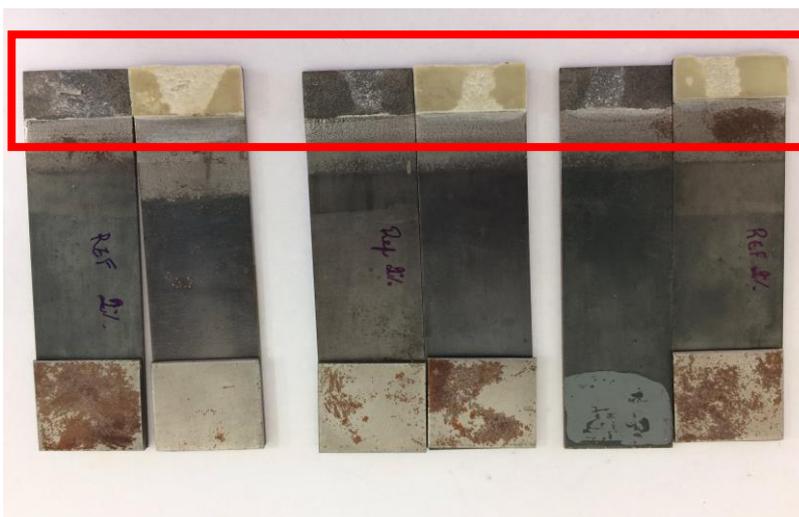


Figura 18: Fotografia dos corpos de prova de *lap shear* após a fratura para a amostra poliéster V.

A Tabela 5 apresenta de forma resumida os resultados obtidos para a caracterização da amostra poliéster V. Este conjunto de propriedades será utilizado para comparação com os futuros resultados de otimização de iniciador e de carga de dolomita e com os nanocompósitos híbridos produzidos.

Tabela 5: Propriedades da amostra poliéster V.

| Análises | Propriedades | Poliéster V |
|----------------------------|--|--------------------|
| TG | Iniciador / % massa | 2 |
| | Teor de poliéster / % massa | 40 |
| | Teor de dolomita / % massa | 60 |
| DMA | Tg / °C | 67 (± 1) |
| | E' (70°C) / MPa | 302 (± 33) |
| Slump test | Diâmetro médio / mm | 16,7 (±0,8) |
| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | 3124 (±316) |
| | Resistência à Ruptura / MPa | 25 (±2) |
| | Deformação específica / % | 1,1 (±0,2) |
| | Tenacidade / N.mm/mm ² | 17 (±5) |
| Ensaio de Lap Shear | Resistência à ruptura / MPa | 4,5 (±1,7) |
| Ensaio de Impacto | Resistência ao impacto / kJ/m ² | 1,4 (± 0,1) |

5.1.6 Proporção de Iniciador

Visando otimizar a proporção de iniciador adicionado à resina poliéster para cura, foram testadas as concentrações de 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 % e 5 % em massa de iniciador. A seguir estão apresentadas as curvas de DMA para as amostras com diferentes concentrações de iniciador.

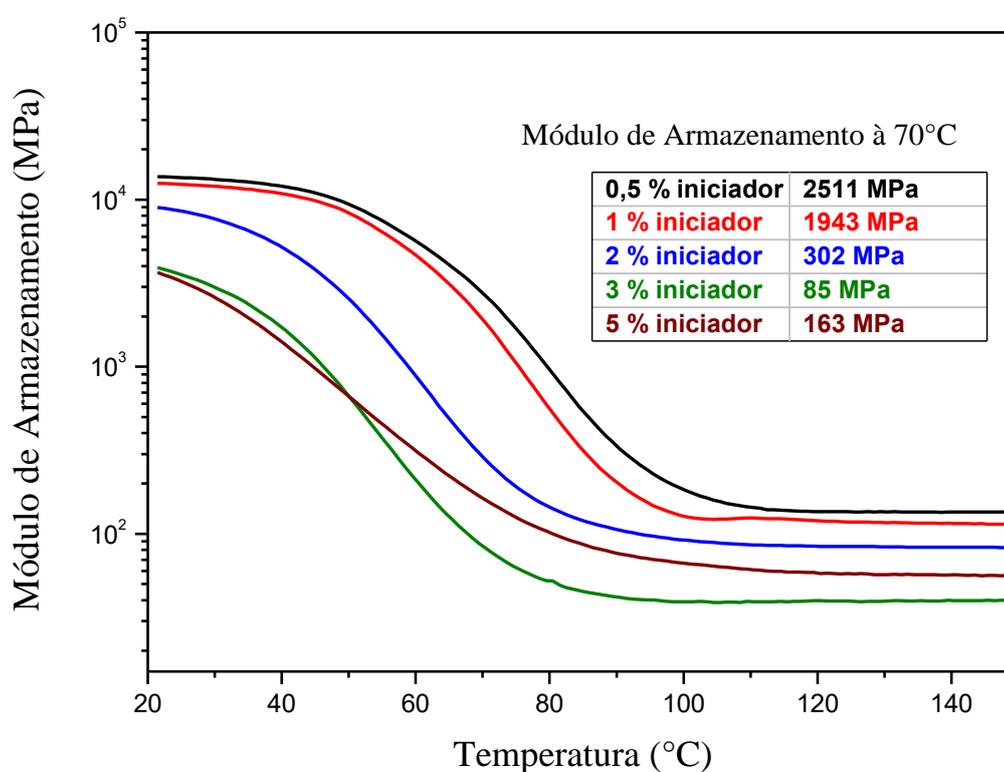


Figura 19: Curva do módulo de armazenamento em função da temperatura obtida pela DMA de amostras de poliéster variando a proporção de iniciador.

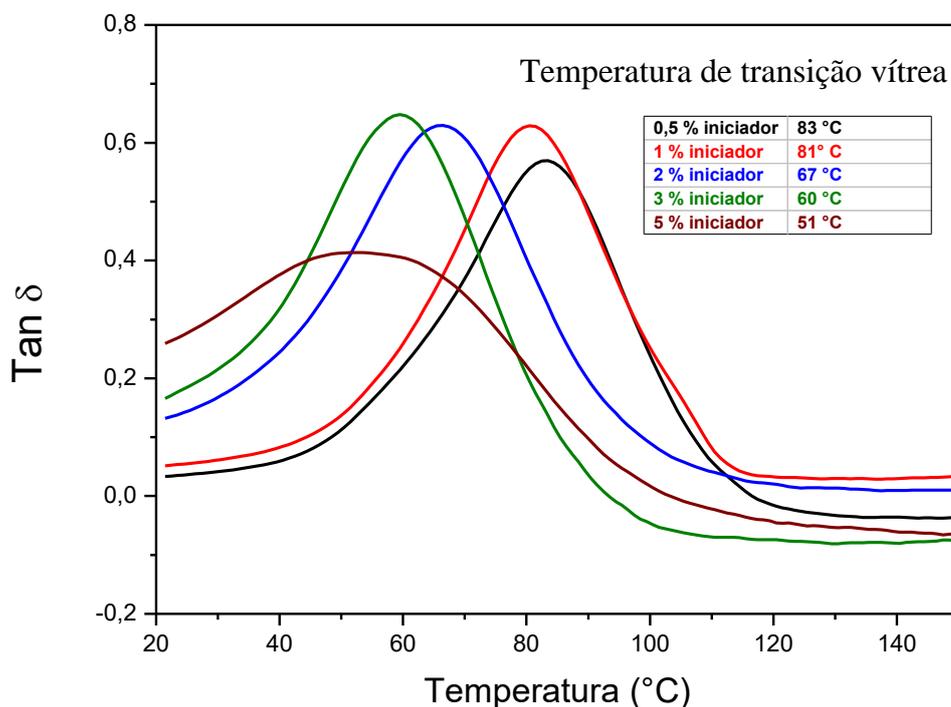


Figura 20: Curvas Tan δ obtidas pela DMA de amostras de poliéster variando a proporção de iniciador.

A partir das curvas de DMA (Figura 19 e Figura 20) observa-se que o aumento sistemático da concentração de iniciador na série provoca a redução de E' e T_g . Sabe-se que a reação de reticulação é exotérmica e quanto mais iniciador é introduzido, mais reações de reticulação são iniciadas, provocando um aumento na temperatura e influenciando a cinética e os mecanismos da reação [71]. Possivelmente o excesso do peróxido orgânico e temperatura podem estar também produzindo reações paralelas de decomposição da resina e talvez plastificando a mistura. Avaliando-se o módulo de armazenamento a 70 °C, temperatura que já foi registrada para o asfalto em dias quentes em algumas regiões do Brasil, percebe-se que este varia significativamente com a concentração do iniciador. A diminuição do iniciador para 1 % em massa, aumentou em mais de 6 vezes a rigidez do adesivo nesta temperatura. Observou-se um aumento de 14 °C na temperatura de transição vítrea reduzindo-se a quantidade de iniciador pela metade (de 2 para 1 %). Este aumento na T_g , que a leva para acima de 80°C garante que o adesivo permaneça em seu estado vítreo, mesmo em condições extremas de temperatura durante o dia, mantendo

suas propriedades. Sendo assim, as amostras com 0,5 % e 1 % de iniciador mostraram os melhores resultados e para a continuidade da pesquisa, a amostra com 1 % de iniciador foi selecionada, já que para esta amostra adiciona-se um maior volume de iniciador, o que diminui a viscosidade da mistura e facilita o processamento.

Para a amostra com 1 % de iniciador foi realizada uma caracterização completa de suas propriedades, assim como foi feito para a amostra referência, a Tabela 6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6: Propriedades da amostra de poliéster V e da amostra com 1 % de iniciador.

| Análises | Propriedades | Poliéster V | Poliéster 1% inic. |
|----------------------------|--|--------------------|---------------------------|
| TG | Iniciador / % massa | 2 | 1 |
| | Teor de poliéster / % massa | 40 | 40 |
| | Teor de dolomita / % massa | 60 | 60 |
| DMA | Tg / °C | 67 (± 1) | 81 (± 1) |
| | E' (70°C) / MPa | 302 (± 33) | 1943 (± 133) |
| Slump test | Diâmetro médio / mm | 16,7 (±0,8) | 16,7 (±0,8) |
| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | 3124 (±316) | 4919 (±680) |
| | Resistência à Ruptura / MPa | 25 (±2) | 33 (±7) |
| | Deformação específica / % | 1,1 (±0,2) | 1,0 (±0,2) |
| | Tenacidade / N.mm/mm ² | 17 (±5) | 20 (±7) |
| Ensaio de Lap Shear | Resistência à ruptura / MPa | 4,5 (±1,7) | 10,5 (±0,8) |
| Ensaio de Impacto | Resistência ao impacto / kJ/m ² | 1,4 (± 0,1) | 1,6 (± 0,2) |

Pode-se observar pela Tabela 6 que, de uma maneira geral, as propriedades obtidas para o material com 1 % de iniciador apresentaram ganhos expressivos em relação à amostra poliéster V com 2 % de iniciador. Os módulos de elasticidade e armazenamento aumentaram 60 % e 540 % respectivamente, evidenciando um aumento na rigidez do adesivo. O ensaio de tração também indicou um aumento de 32 % na resistência à ruptura, sem alteração na deformação específica, resultando em um aumento de 18 % na tenacidade do poliéster reticulado, ou seja, na energia armazenada até a sua ruptura.

O ensaio de *lap shear* indicou um aumento de 133 % na resistência, mostrando que o material apresentou maior resistência ao cisalhamento. Ao observar-se a fratura obtida nos corpos de prova, na Figura 21, percebe-se que esta ocorreu 100 % na interface entre o adesivo e o substrato metálico. Um aumento no desempenho estrutural do poliéster devido à boa reticulação permitiu uma maior integridade das cadeias poliméricas, fazendo com que a fratura ocorresse com maior valor de resistência e permanecendo na interface com o substrato, onde as forças que regem a adesão são interações intermoleculares de natureza mais fracas que as ligações covalentes presentes na estrutura do poliéster.

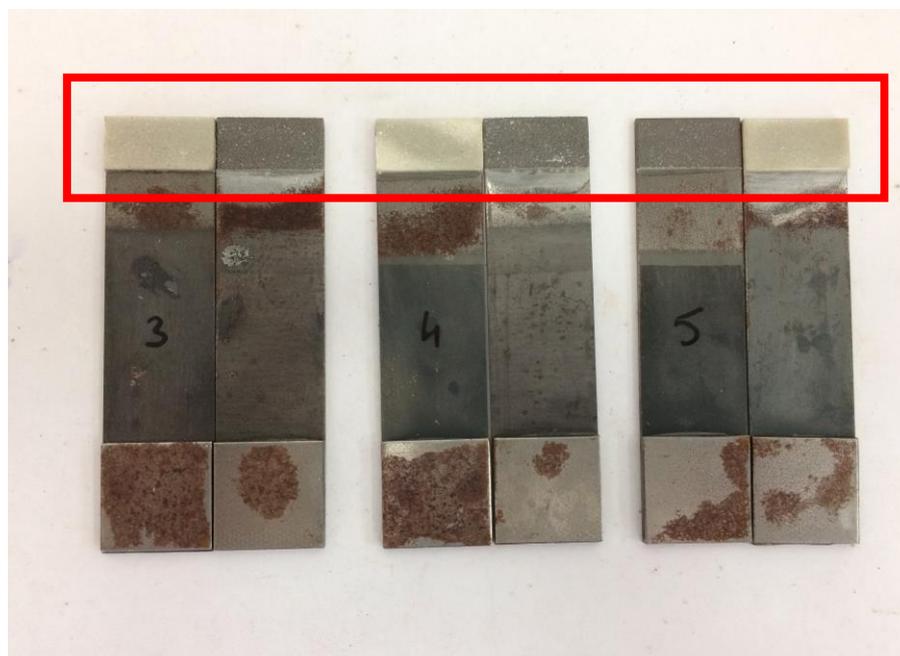


Figura 21: Fotografia dos corpos de prova de *lap shear* após a fratura para a amostra com 1% de iniciador.

5.2 Dolomita

5.2.1 Caracterização da dolomita

Avaliou-se a morfologia das partículas por microscopias óptica e MEV. Como pode ser visto nas imagens de microscopia óptica, Figura 22, estas partículas apresentaram geometria

irregulares, com uma grande distribuição de tamanhos. Devido à agregação das partículas de menor tamanho, não foi possível avaliar a distribuição do tamanho das partículas por microscopia óptica.

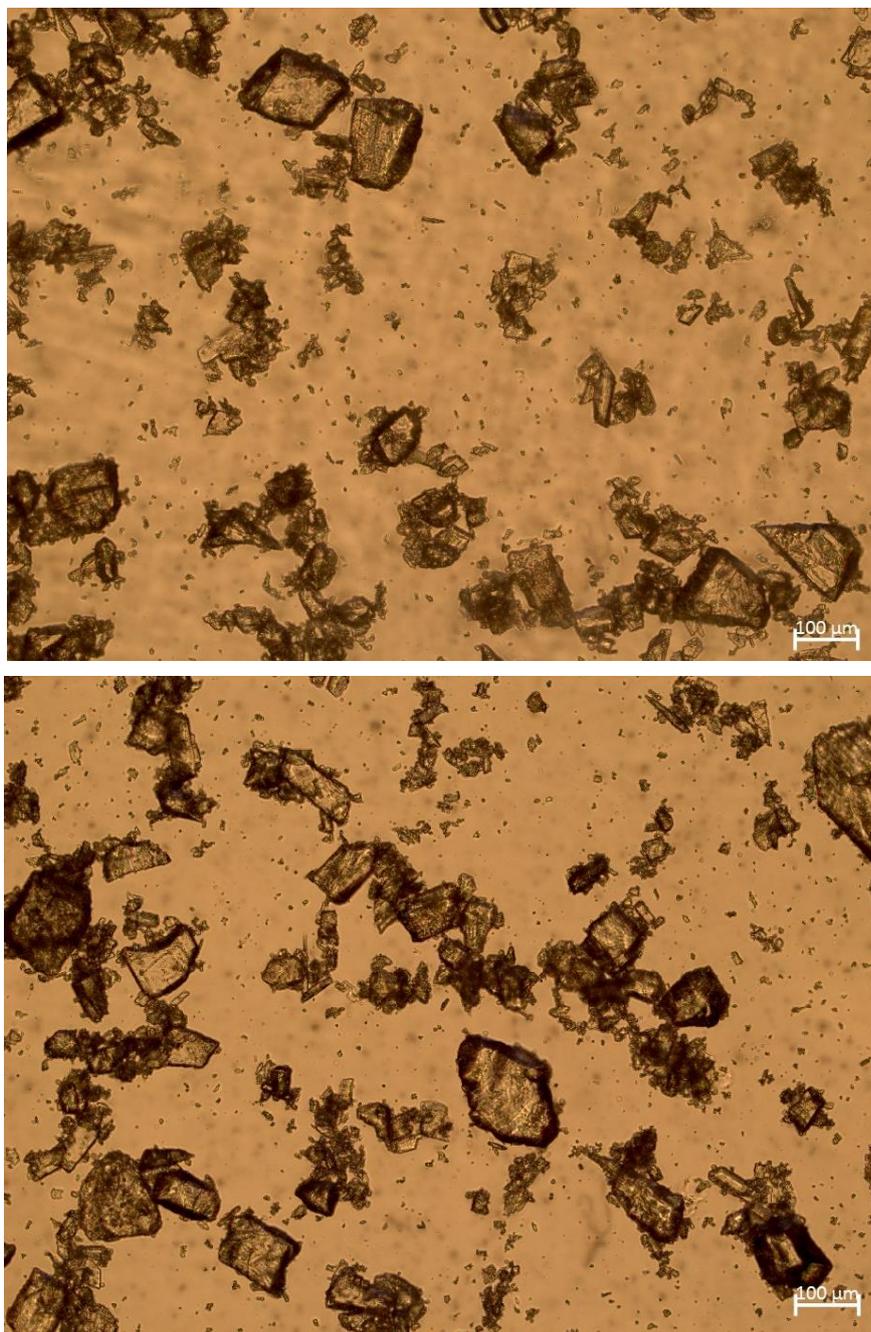


Figura 22: Imagens de microscopia óptica das partículas de dolomita utilizadas para produção dos compósitos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 23, da mesma forma que as imagens de microscopia óptica, apresentam partículas de dolomita com dimensões

variadas. Para a imagem da esquerda, onde existe uma menor sobreposição de partículas, realizou-se uma medida do diâmetro de 418 partículas utilizando-se o programa Image J. Observa-se uma grande distribuição no valor do diâmetro, onde pode-se visualizar grãos com diâmetro variando desde 8 até 130 μm . O histograma apresentado na Figura 24 mostra que 76 % das partículas apresentam diâmetro menor que 22 μm . Se observarmos a fração de partículas com diâmetro superior aos 74 μm (200 mesh), percebe-se que esta fração é insignificante, o que leva a crer que a granulometria é realmente de 200 mesh. Porém, seria necessária uma análise mais aprofundada para confirmação deste resultado, onde poderia ser feita uma maior amostragem e o repeneiramento de um maior volume de amostra, para avaliar qual é a real proporção das partículas com granulometria superior a 200 mesh.

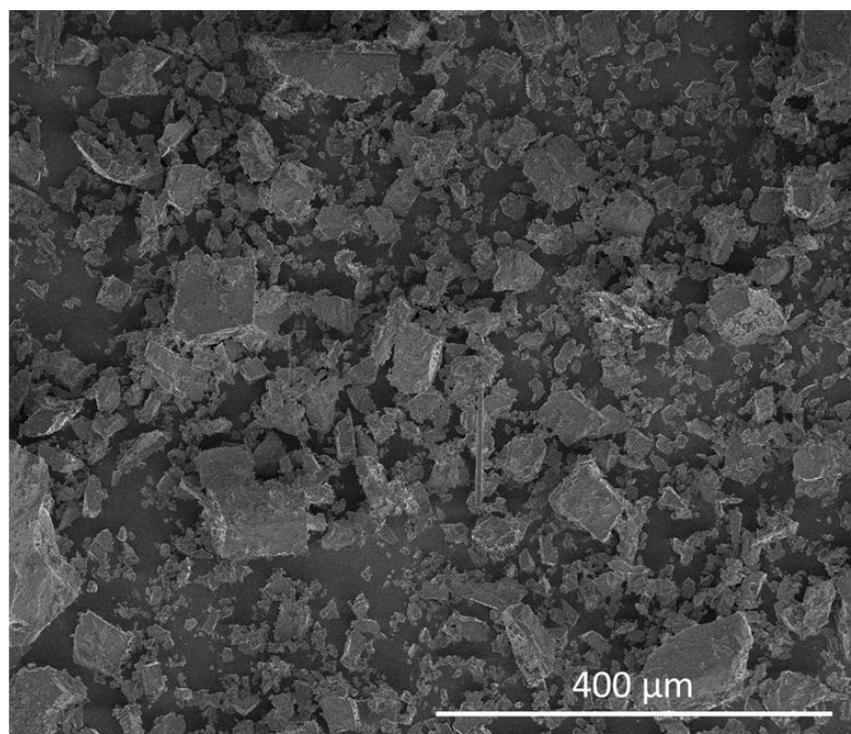
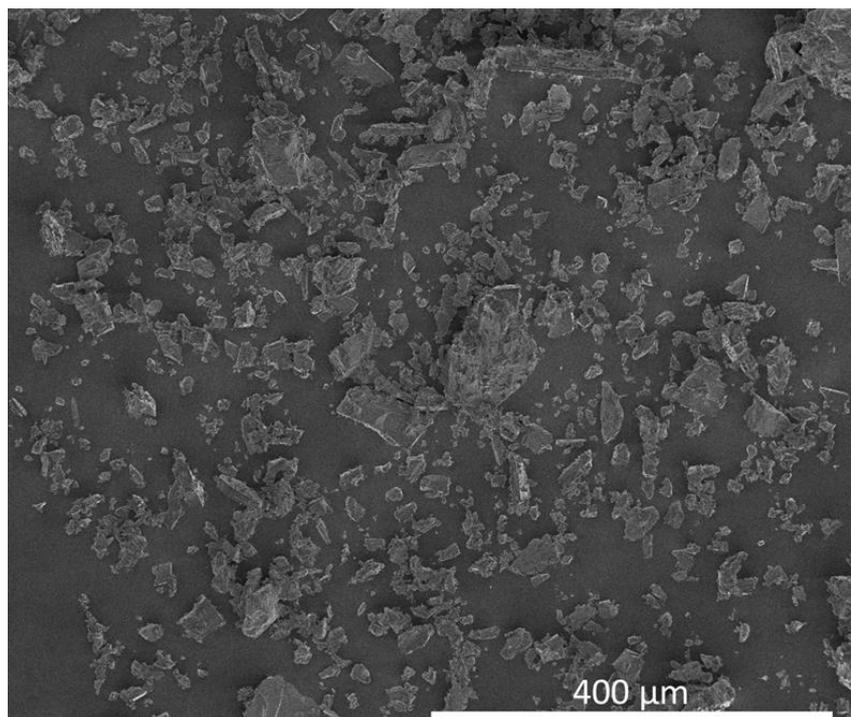


Figura 23: Imagens de MEV das partículas de dolomita.

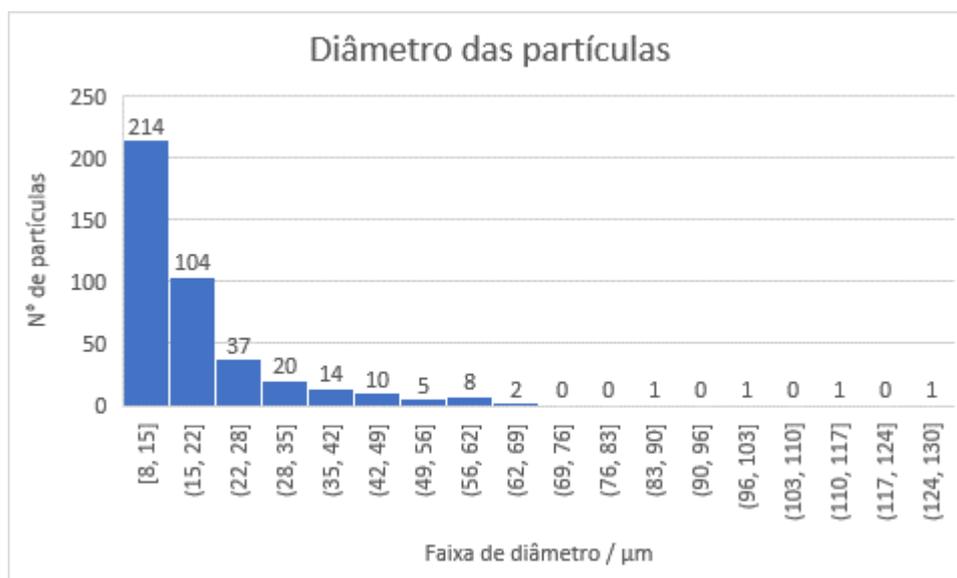


Figura 24: Histograma com as dimensões dos grãos de dolomita.

Uma análise de espectroscopia de energia dispersiva das partículas de dolomita também foi realizada a fim de avaliar de forma qualitativa a composição química do mineral. A dolomita é um mineral constituído de carbonato de cálcio e magnésio, e isso pode ser confirmado avaliando-se o espectro EDS na Figura 25, onde se observa picos com energias características de transições eletrônicas dos elementos cálcio, magnésio, carbono e oxigênio. Um pico referente ao silício também foi observado, possivelmente ele se refere a alguma impureza presente na amostra.

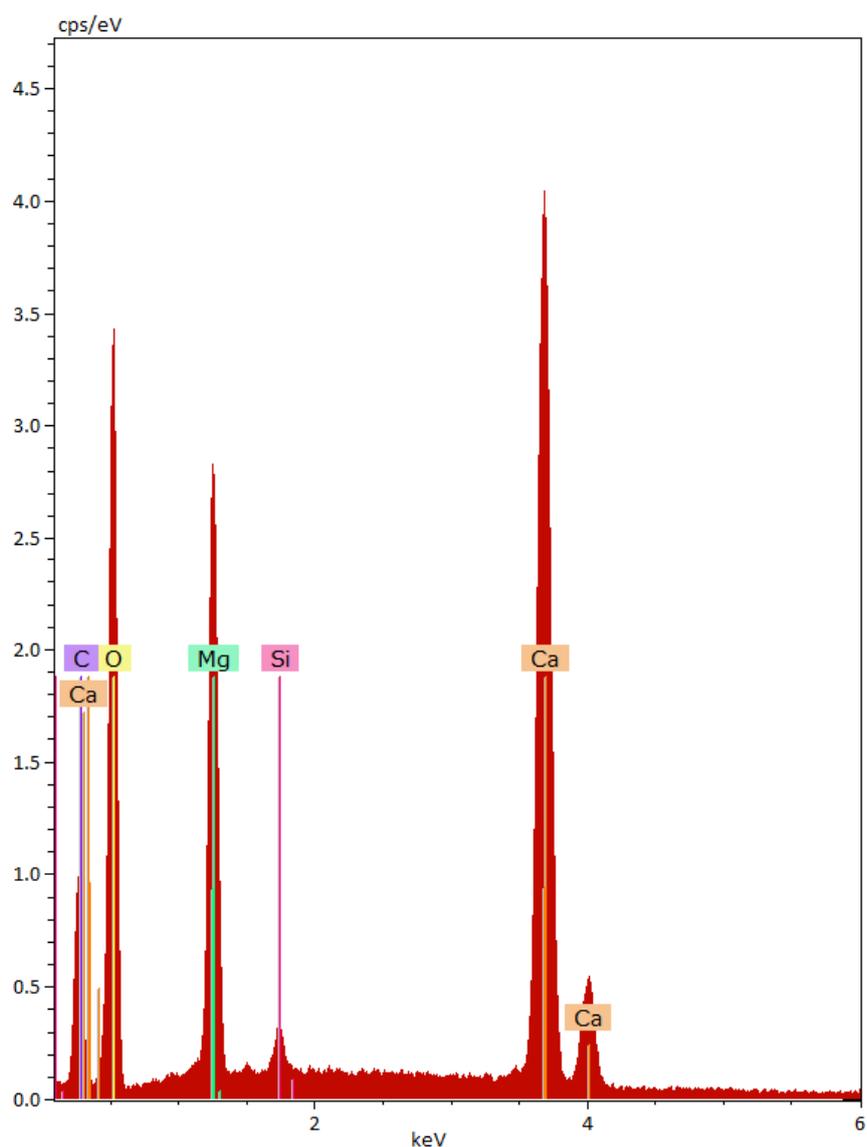


Figura 25: Espectro de EDS da dolomita.

5.2.2 Proporção de dolomita

Após a padronização da quantidade de iniciador a ser utilizada (1 % de iniciador), preparou-se novas misturas de poliéster/dolomita com as concentrações de 40 %, 50 %, 60 %, 65 % e 70 % em massa de dolomita. As amostras foram caracterizadas inicialmente por ensaio de tração e *slump test*. Também foi produzido uma amostra de poliéster sem dolomita, que foi ensaiada somente por ensaio de tração. O ensaio de *slump test* não foi

possível para o poliéster sem dolomita, pois esta amostra era muito fluida, extrapolando a escala de medida e inviabilizando a execução do ensaio. As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 26 a 29 apresentam os gráficos com os resultados dos ensaios de tração.

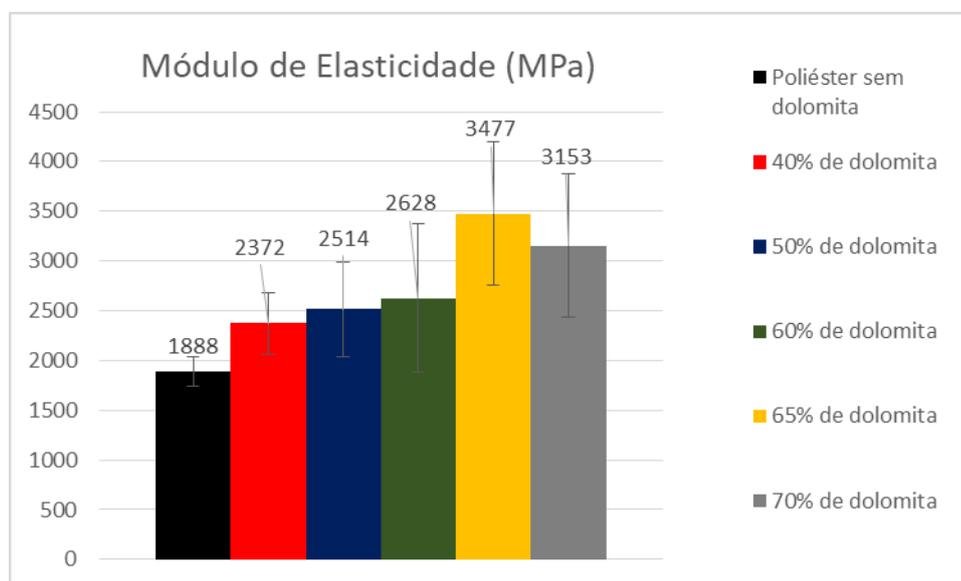


Figura 26: Resultados de módulo de elasticidade dos ensaios de tração para as amostras com diferentes concentrações de dolomita.

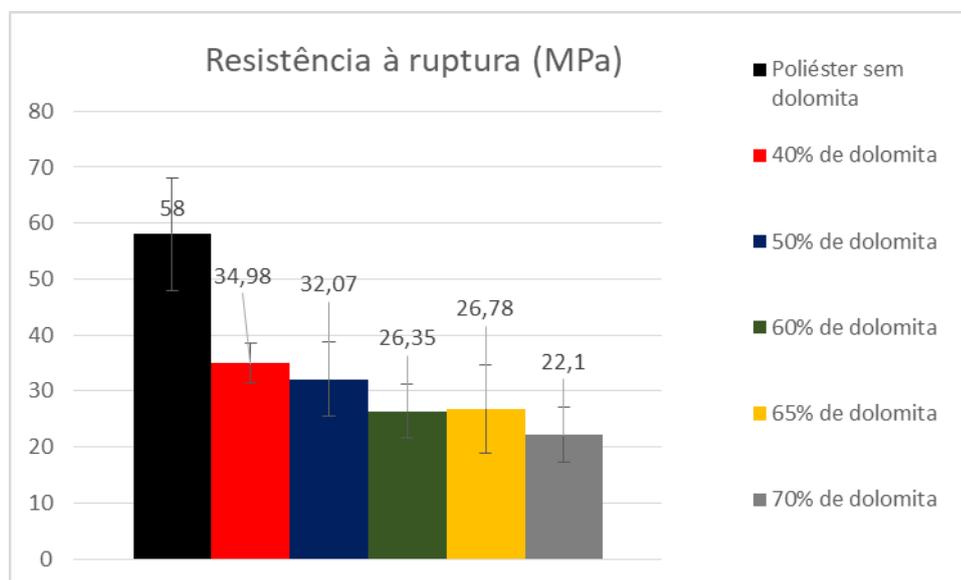


Figura 27: Resultados de resistência à ruptura dos ensaios de tração para as amostras com diferentes concentrações de dolomita.

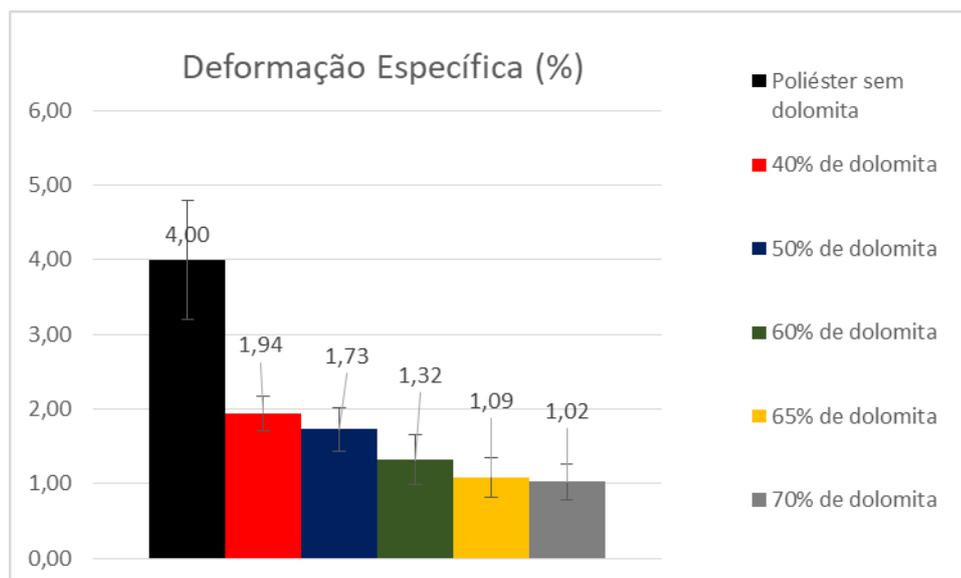


Figura 28: Resultados de deformação específica dos ensaios de tração para as amostras com diferentes concentrações de dolomita.

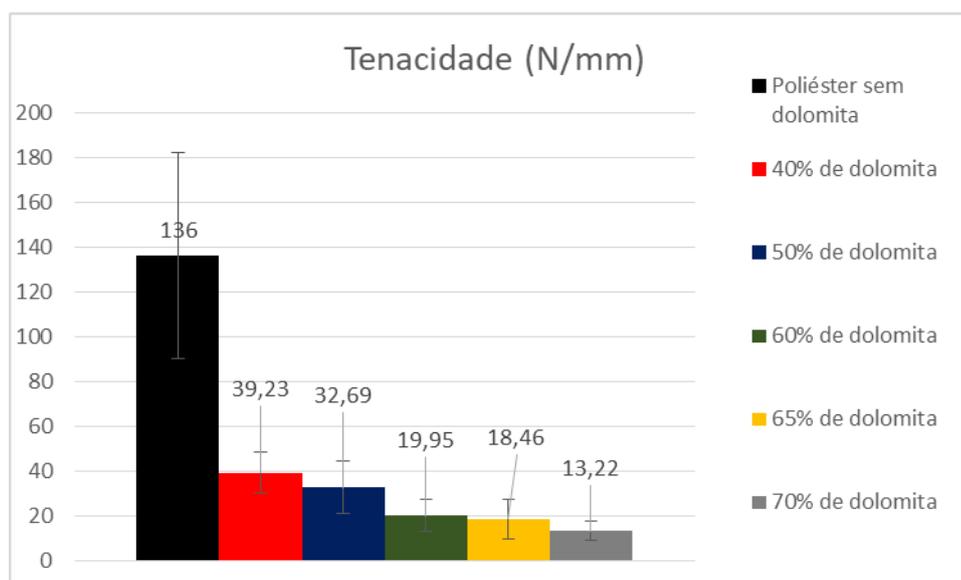


Figura 29: Resultados de tenacidade dos ensaios de tração para as amostras com diferentes concentrações de dolomita.

De uma maneira geral, percebe-se que a adição de dolomita torna o adesivo de poliéster cada vez mais rígido e frágil. Pelo gráfico de resistência à ruptura observa-se que a resistência é máxima para o poliéster sem aditivo (58 MPa) e reduz drasticamente com a adição de altos teores de dolomita, sendo 40 % menor para o compósito com 40 % em massa de carga, por exemplo. A adição de dolomita também diminui a deformação

específica e aumenta a rigidez do adesivo. Isto se deve principalmente a dois fatores, a carga de dolomita atua como um concentrador de tensões, facilitando o início da falha e propagando a fratura, portanto, quanto mais dolomita, menos resistente será o material. Além disso, quanto mais dolomita é adicionada, maior é a viscosidade da mistura, dificultando o processamento e introduzindo um maior número de bolhas nos corpos de prova que também são concentradores de tensão. Segundo Adesakin e colaboradores, [12] a adição de grandes quantidades de dolomita acabam interferindo na reticulação do poliéster e impedindo a formação das fortes ligações covalentes do poliéster, responsáveis pelo desempenho mecânico do material. Rahman e colaboradores, [72] produzindo compósitos com concentrações de 5 % até 25 % em massa de calcita em poliéster, observou comportamento similar, ou seja, ocorreu um decréscimo na resistência à tração e na deformação específica com o aumento na concentração de aditivo.

A amostra com 40% de dolomita foi a que apresentou o melhor desempenho mecânico dentre os compósitos preparados, com a maior resistência a ruptura, maior deformação específica e maior tenacidade. Entretanto, pelos ensaios de *slump test* verificou-se que a sua viscosidade foi a menor, ou seja, ela escoou mais durante o teste, como está apresentado na Figura 30. Este fato prejudica a aplicação do adesivo, já que ele escorre durante a aplicação das tachas e não preenche completamente o espaço entre o dispositivo e o asfalto.

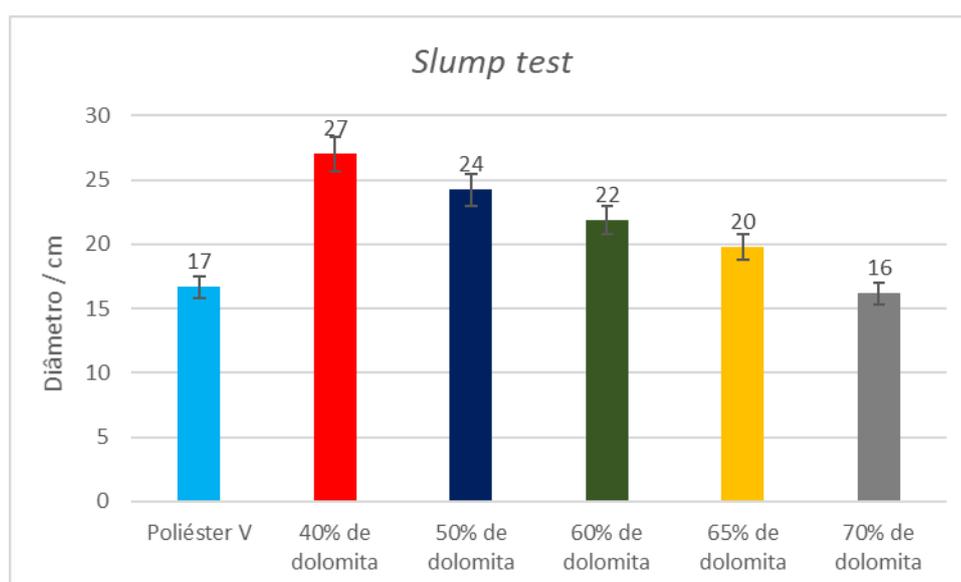


Figura 30: Resultados do *Slump test* das misturas preparadas com diferentes concentrações de dolomita.

Cabe destacar também que a mistura preparada na empresa parceira apresentou uma viscosidade semelhante à mistura com 70% de dolomita no *slump test*, ao invés da com 60% de dolomita, que seria a composição esperada, como foi determinado por TG. Isso provavelmente ocorreu devido à evaporação do estireno da resina poliéster, que acabou deixando o material com maior viscosidade. Essa evaporação é proporcional ao tempo e pode ser um agravante na hora da aplicação. Nossos ensaios de *slump test* foram realizados aproximadamente 5 semanas após o recebimento do material o que justifica o aumento da viscosidade desta amostra.

A Tabela 7 resume as propriedades obtidas para as amostras poliéster V, poliéster curada com 1 % de iniciador e poliéster com 40 % em massa de dolomita, que apresentou melhor desempenho mecânico.

Tabela 7: Propriedades da amostra de poliéster V, da amostra com melhor proporção de iniciador e carga de dolomita.

| Análises | Propriedades | Poliéster V | Poliéster 1% inic./60% dol | Poliéster 1% inic./40% dol |
|--------------------------------|--|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| TG | Iniciador / % massa | 2 | 1 | 1 |
| | Teor de poliéster / % massa | 40 | 40 | 60 |
| | Teor de dolomita / % massa | 60 | 60 | 40 |
| DMA | Tg / °C | 67 (± 1) | 81 (± 1) | 86 (± 1) |
| | E' (70°C) / MPa | 302 (± 33) | 1943 (± 133) | 1441 (±136) |
| Slump test | Diâmetro médio / mm | 16,7 (±0,8) | 16,7 (±0,8) | 27,0 (±1,3) |
| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | 3124 (±316) | 4919 (±680) | 2372 (±306) |
| | Resistência à Ruptura / MPa | 25 (±2) | 33 (±7) | 35 (±4) |
| | Deformação específica / % | 1,1 (±0,2) | 1,0 (±0,2) | 1,9 (±0,2) |
| | Tenacidade / N.mm/mm ² | 17 (±5) | 20 (±7) | 39,2 (±9,2) |
| Ensaio de lap shear | Resistência à ruptura / MPa | 4,5 (±1,7) | 10,5 (±0,8) | 8,0 (±1,3) |
| Ensaio de Impacto | Resistência ao impacto / kJ/m ² | 1,4 (± 0,1) | 1,6 (± 0,2) | 1,4 (± 0,1) |

Utilizando-se menos dolomita pode-se perceber um aumento ainda maior na T_g , passando para 86 °C e uma diminuição da rigidez como pode ser visto pelo módulo de armazenamento na análise de DMA e pelo módulo de elasticidade do ensaio de tração na Tabela 7. Tanto a resistência à ruptura, quanto a deformação específica aumentaram, e conseqüentemente a tenacidade do adesivo. A resistência ao *lap shear* diminuiu para $(8,0 \pm 1,3)$ MPa, mas ainda é bastante superior ao valor da formulação inicial utilizada. A fratura observada ocorreu, assim como nos demais testes, na superfície entre o adesivo e o substrato.

A estratégia proposta no preparo dos compósitos híbridos com NTC e dolomita, foi utilizar a formulação com 40% de dolomita, 1% de iniciador e tentar ajustar a viscosidade dos adesivos com a adição dos nanotubos de carbono. Estes nanomateriais apresentam uma elevada área superficial e o acréscimo de uma pequena quantidade deve ser capaz de elevar a viscosidade do adesivo [73].

5.3 Nanotubos de carbono

5.3.1 Caracterização dos nanotubos de carbono

A Figura 31 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e transmissão (direita) dos nanotubos de carbono oxidados (NTC-ox). Pelas imagens, pode-se visualizar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que após o processo de oxidação apresentaram diâmetro e comprimento médio de (20 ± 8) nm e (2 ± 1) μ m, ou seja, uma razão de aspecto da ordem de 100. Estas medidas foram obtidas através da medição de 50 nanotubos de carbonos utilizando o programa Image J. Os histogramas de distribuição do comprimento e diâmetro apresentados na Figura 32 mostram uma grande distribuição dos valores de comprimento e diâmetro, na qual pode-se visualizar NTC desde 0,3 até 5,2 μ m de comprimento e desde 9 a 39 nm de diâmetro. Valores semelhantes também foram obtidos por Castro e colaboradores [69], que em seu trabalho avaliou de forma criteriosa a influência dos parâmetros da reação de funcionalização, como o tempo, temperatura e

volume de ácidos utilizado, no grau de oxidação e nas dimensões dos nanotubos de carbono obtidos.

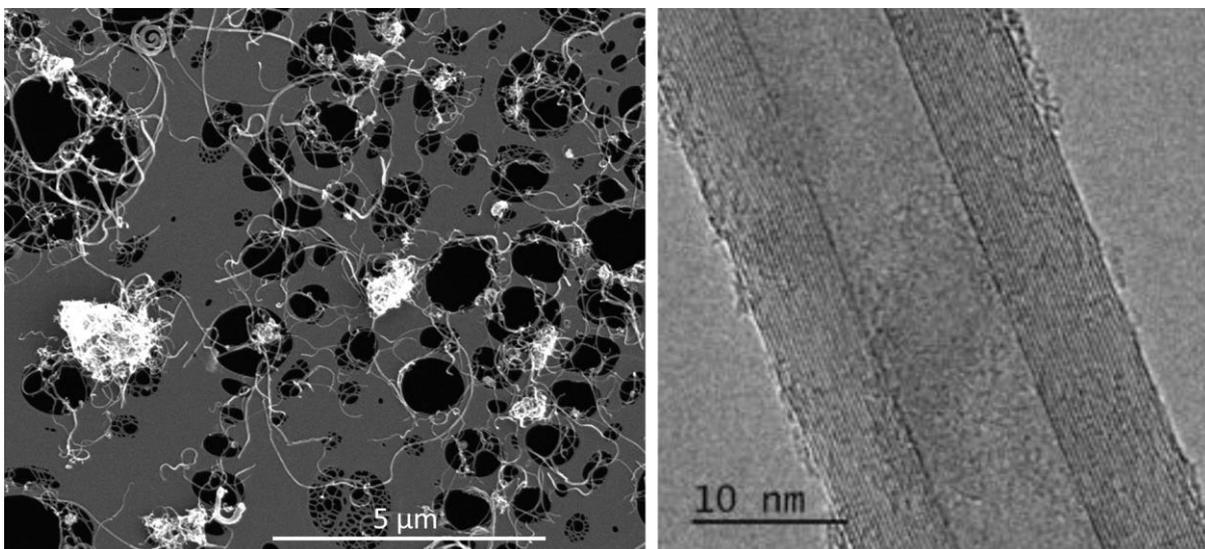


Figura 31: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (esquerda) e transmissão (direita) dos nanotubos de carbono oxidados utilizados para produção dos nanocompósitos.

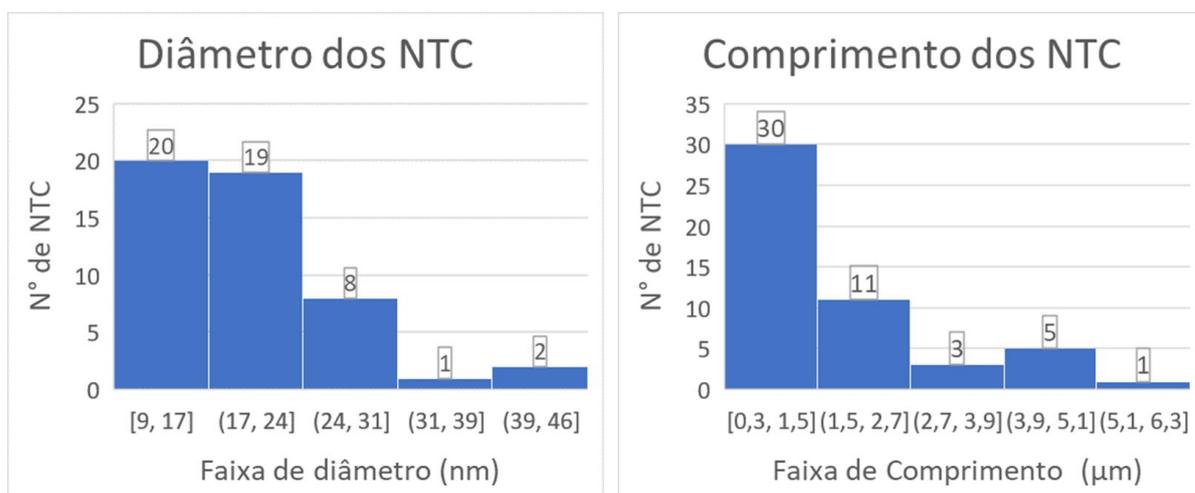


Figura 32: Histograma com as dimensões dos nanotubos de carbono após o processo de funcionalização.

Estes nanotubos foram funcionalizados com 7 % de grupos oxigenados em sua superfície, como pode-se perceber pela curva de termogravimetria, Figura 33. Esta porcentagem de grupos funcionais foi obtida a partir da perda de massa entre 120 °C e 400°C referente à decomposição dos grupos oxigenados presentes na superfície dos nanotubos [34].

Supõem-se que estes grupos oxigenados, inseridos na superfície dos NTC-ox, possibilitam uma boa interação com o poliéster e conseqüentemente uma boa dispersão.

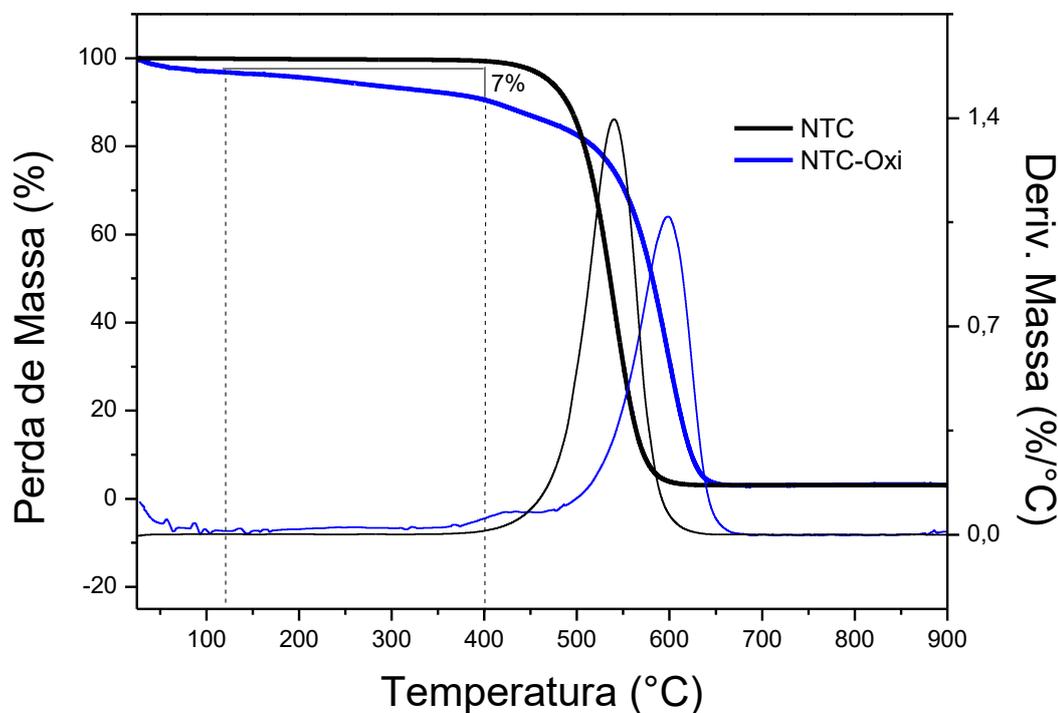


Figura 33: Termogravimetria dos nanotubos de carbono sem funcionalização (preto) e funcionalizados (azul).

5.4 Nanocompósitos híbridos

5.4.1 Caracterização dos nanocompósitos híbridos

A estratégia utilizada para a produção dos compósitos híbridos, foi manter a formulação otimizada na primeira etapa do trabalho, fixando a concentração de dolomita e iniciador em 40 % e 1 % em massa respectivamente, e adicionar NTC-ox à formulação nas concentrações de 0,06 %, 0,15 % e 0,30 % em massa de NTC-ox em relação a massa do compósito. Uma nova amostra referência, necessária devido à adição de 5,6 % em massa de DGEBA na formulação final dos compósitos também foi produzida para comparação. O

DGEBA foi adicionado para dispersar os NTC-ox no moinho de rolos, como descrito na metodologia no capítulo 4. Desta forma, todos os componentes permaneceram com suas concentrações fixas, exceto os NTC-ox, os quais se deseja avaliar a influência nas propriedades do adesivo final.

Como pode ser visto na Tabela 8, a adição de 5,6 % em massa de epóxi no poliéster não interferiu significativamente nas propriedades do adesivo e observa-se uma manutenção das propriedades obtidas pelo ensaio de tração e também sua viscosidade. Pode-se notar que o DGEBA levou a um decréscimo da Tg do adesivo, mas que ainda assim é bastante elevada. A resina DGEBA pode estar atuando como inibidor da reticulação do poliéster ou estar atuando como plastificante. Por outro lado, o DGEBA melhorou a resistência ao impacto do novo adesivo. Quando comparado com amostra inicial poliéster V, percebe-se que o novo adesivo apresenta propriedades bastante interessantes e, portanto, os compósitos com NTC-ox foram produzidos utilizando a dispersão no moinho de rolos com o DGEBA.

Tabela 8: Resultados obtidos para amostras de poliéster aditivadas com resina DGEBA.

| <i>Análises</i> | <i>Propriedades</i> | <i>Poliéster V</i> | <i>Poliéster 1% inic. / 40%dol.</i> | <i>Poliéster c/ DGEBA</i> |
|----------------------------|--|--------------------|---|-------------------------------|
| DMA | Iniciador / % massa | 2 | 1 | 1 |
| | Teor de dolomita / % massa | 60 | 40 | 40 |
| | Tg / °C | 67(±1) | 86(±0) | 72(±1) |
| | E' (70°C) / MPa | 302 (± 33) | 1441 (±136) | 258 (±33) |
| Slump Test | Diâmetro médio / mm | 16,7 (±0,8) | 27,0 (±1,3) | 25,3 (±1,3) |
| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | 3124 (±316) | 2372 (±306) | 2432 (±478) |
| | Resistência à Ruptura / MPa | 25 (±2) | 35 (±4) | 33 (±3) |
| | Deformação específica / % | 1,1 (±0,2) | 1,9 (±0,2) | 1,8 (±0,6) |
| | Tenacidade / N.mm/mm ² | 17 (±5) | 39 (±9) | 39 (±7) |
| Ensaio de Lap Shear | Resistência à ruptura / MPa | 4,5 (±1,7) | 8,0 (±1,3) | 8,0 (±1,5) |
| Ensaio de Impacto | Resistência ao impacto / kJ/m ² | 1,4 (± 0,1) | 1,4 (± 0,1) | 1,8 (±0,2) |

A Figura 34 mostra as curvas de DMA dos compósitos híbridos e da referência de poliéster com adição de DGEBA. Observa-se um aumento rigidez dos compósitos à 70°C, e no caso do compósito com 0,30 %, o aumento nesta propriedade foi observado ao longo de toda a faixa de temperatura analisada, como é nítido na Figura 34. Também se observou uma elevação de até 4 °C na Tg, para esta amostra.

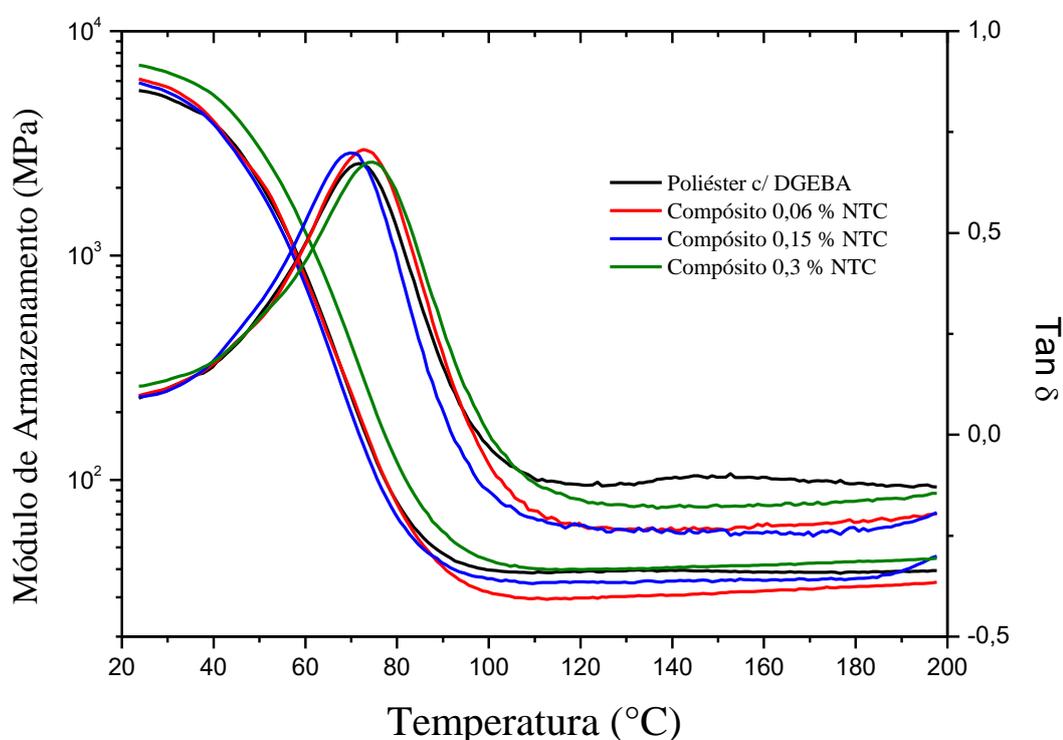


Figura 34: Curvas de DMA para os compósitos híbridos com NTC-ox.

Aumentos significativos em resistência à tração e tenacidade, com incremento de até 15 % e 26 % respectivamente para o compósito com 0,30 % de NTC-ox foram observados nos ensaios de tração para os compósitos híbridos, Tabela 9. Da mesma forma, observaram-se ganhos expressivos em módulo de elasticidade com aumento de 37 % para o compósito com 0,06 % de NTC-ox. Ou seja, a adição de nanotubos tornou os compósitos mais rígidos, resistentes e com uma maior capacidade de absorver energia antes de se romper.

Resultados semelhantes foram obtidos por Makki [60], com ganhos em módulo de elasticidade, resistência a ruptura e especialmente em deformação específica, com aumentos em até 86 % para compósitos de MWCNT/poliéster com 0,3 % em massa. Segundo o autor, uma explicação para este efeito é que os NTC foram bem dispersos e com isso eles interagem eficientemente com o polímero, transferindo suas propriedades para a matriz.

Tabela 9: Propriedades obtidas para os compósitos com nanotubos de carbono em poliéster.

| <i>Análises</i> | <i>Propriedades</i> | <i>Poliéster c/ DGEBA</i> | <i>Compósito 0,06%</i> | <i>Compósito 0,15%</i> | <i>Compósito 0,30%</i> |
|----------------------------|--|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | Iniciador / % massa | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Teor de dolomita / % massa | 40 | 40 | 40 | 40 |
| DMA | Tg / °C | 72(±1) | 73 (±1) | 69 (±3) | 76 (±3) |
| | E' (70°C) / MPa | 258 (±33) | 278(±80) | 148(±62) | 447(±79) |
| Slump test | Diâmetro médio / mm | 25,3 (±1,3) | 26,6 (±1,3) | 28,1 (±1,4) | 26,3 (±1,3) |
| Ensaio de Tração | Módulo de Elasticidade / MPa | 2432 (±478) | 3333 (±534) | 3084 (±801) | 2924 (±675) |
| | Resistência à Ruptura / MPa | 33 (±3) | 34 (±2) | 36 (±2) | 38 (±2) |
| | Deformação específica / % | 1,8 (±0,6) | 1,8 (±0,2) | 2,0 (±0,2) | 2,2 (±0,3) |
| | Tenacidade / N.mm/mm ² | 39 (±7) | 36 (±4) | 42 (±5) | 49 (±8) |
| Ensaio de Lap Shear | Resistência à ruptura / MPa | 8,0 (±1,5) | 8,9 (±1,1) | 7,1 (±0,9) | 7,3 (±1,3) |
| Ensaio de Impacto | Resistência ao impacto / kJ/m ² | 1,8 (±0,2) | 1,9 (±0,2) | 1,5 (±0,3) | 1,9 (±0,2) |

No presente estudo, o compósito híbrido que apresentou melhor resultado foi o com 0,3 % de NTC, mostrando uma boa concordância com os resultados apresentados na literatura, como pode ser visto na Tabela 2 da revisão bibliográfica. Avaliando-se o aumento médio obtido pelos autores para as propriedades investigadas, obtém-se (33 ±18) % para o módulo de armazenamento e (37 ±30) % para a resistência a ruptura. Considerando o erro associado, pode-se dizer que o aumento obtido para os compósitos híbridos produzidos também está de acordo com os resultados da literatura. A deformação específica mostrou-

se uma propriedade com tendências diferentes entre os trabalhos, onde foram observadas reduções de até 47 % para alguns autores e aumentos de até 87 % para outros, neste trabalho observou-se ganhos consideráveis de até 22 % de aumento.

Os ensaios de *lap shear*, impacto Izod e *slump test* não mostraram variações significativas nos resultados para os nanocompósitos híbridos. No ensaio de *lap shear* a fratura continuou ocorrendo na superfície entre o adesivo e do substrato, e a manutenção do valor de resistência a ruptura em ~ 8 MPa mostrou que os nanotubos não influenciaram na adesão entre polímero/metal.

Diferentemente do que foi observado no ensaio de tração, onde houve um aumento na tenacidade, não se observou aumento na resistência ao impacto com a adição de nanotubos de carbono, o que seria esperado. Da mesma forma, observou-se um resultado inesperado para a viscosidade das resinas com NTC-ox, onde se esperava um aumento que não ocorreu, possivelmente a concentração de 0,30 % em massa não foi suficiente para elevar a viscosidade do adesivo que já apresenta elevada viscosidade devido a adição da dolomita. Quantidades superiores poderiam ser avaliadas para se aumentar a viscosidade, como por exemplo, 0,5 % ou 1 % em massa.

Análises da morfologia dos nanocompósitos híbridos foram realizadas e estão apresentadas a partir das imagens de MEV na Figura 35. As amostras avaliadas foram a de poliéster com 1% inic./40% dol, poliéster c/ DGEBA e o compósito com 0,30 % de NTC-ox, que apresentam diferenças relevantes entre si na presença/ausência de DGEBA e nanotubos de carbono. As imagens mostram os grãos de dolomita imersos na matriz de poliéster em todas as amostras, nas quais pode-se perceber a elevada concentração de dolomita. Pelas imagens não foi possível observar uma separação de fases entre epóxi e poliéster (como nas Figuras 35 b e c), o que indica uma boa compatibilidade entre as resinas e isto corrobora a manutenção das propriedades mecânicas, como mostrado na Tabela 9.

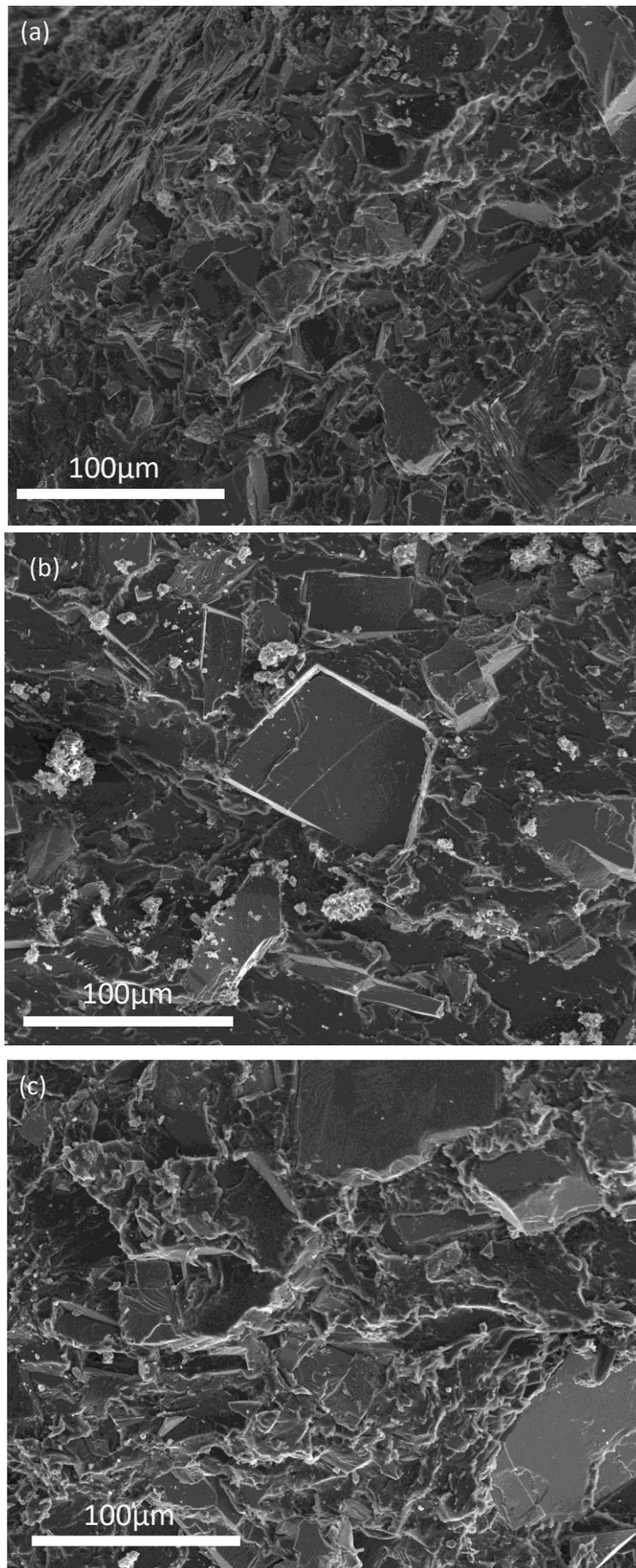


Figura 35: Imagens de MEV de crio-fraturas das amostras (a) Poliéster 1% inic./40% dol, (b) Poliéster c/ DGEBA e (c) Compósito 0,3 % NTC-ox.

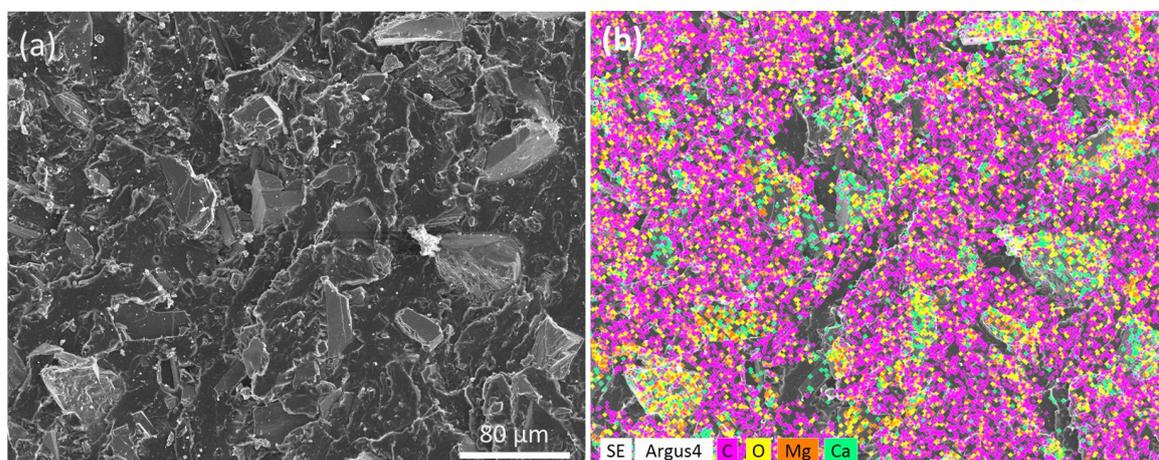


Figura 36: Imagens de (a) MEV do compósito 0,3 % NTC-ox e (b) mapeamento EDS da imagem.

O mapeamento EDS na Figura 36 mostra a distribuição da dolomita no poliéster através da avaliação dos componentes químicos. As posições dos grãos de dolomita na amostra podem ser observadas a partir dos pontos em verde, alaranjado e amarelo, que representam cálcio, magnésio e oxigênio respectivamente, que constituem a composição química deste mineral $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Já o poliéster, o epóxi e os NTC-ox, que tem suas estruturas moleculares constituídas em grande parte por carbono, podem ser vistos em rosa, porém não podem ser distinguidos.

A Figura 37 apresenta imagens de MEV com maiores aumentos, nas quais se pode visualizar os nanotubos de carbono inseridos nas regiões onde se encontra o poliéster. Não foram observados nanotubos de carbono na interface ou sobre a superfície dos grãos de dolomita. Pode-se perceber que os nanotubos de carbono aparecem de forma pontual na Figura 37(a,c) o que indica que a concentração dos nanotubos poderia ser ainda maior para se obter uma melhor percolação do sistema, possibilitando maiores aumentos. Percebe-se também que os NTC-ox, apesar de já terem melhorado as propriedades do compósito, ainda estão bastante agregados, formando grãos de dimensões microscópicas. Este resultado indica que se faz necessário o uso de processamentos com maior cisalhamento para separar os agregados e uma funcionalização customizada dos NTC para melhorar a interação entre resina e nanomaterial.

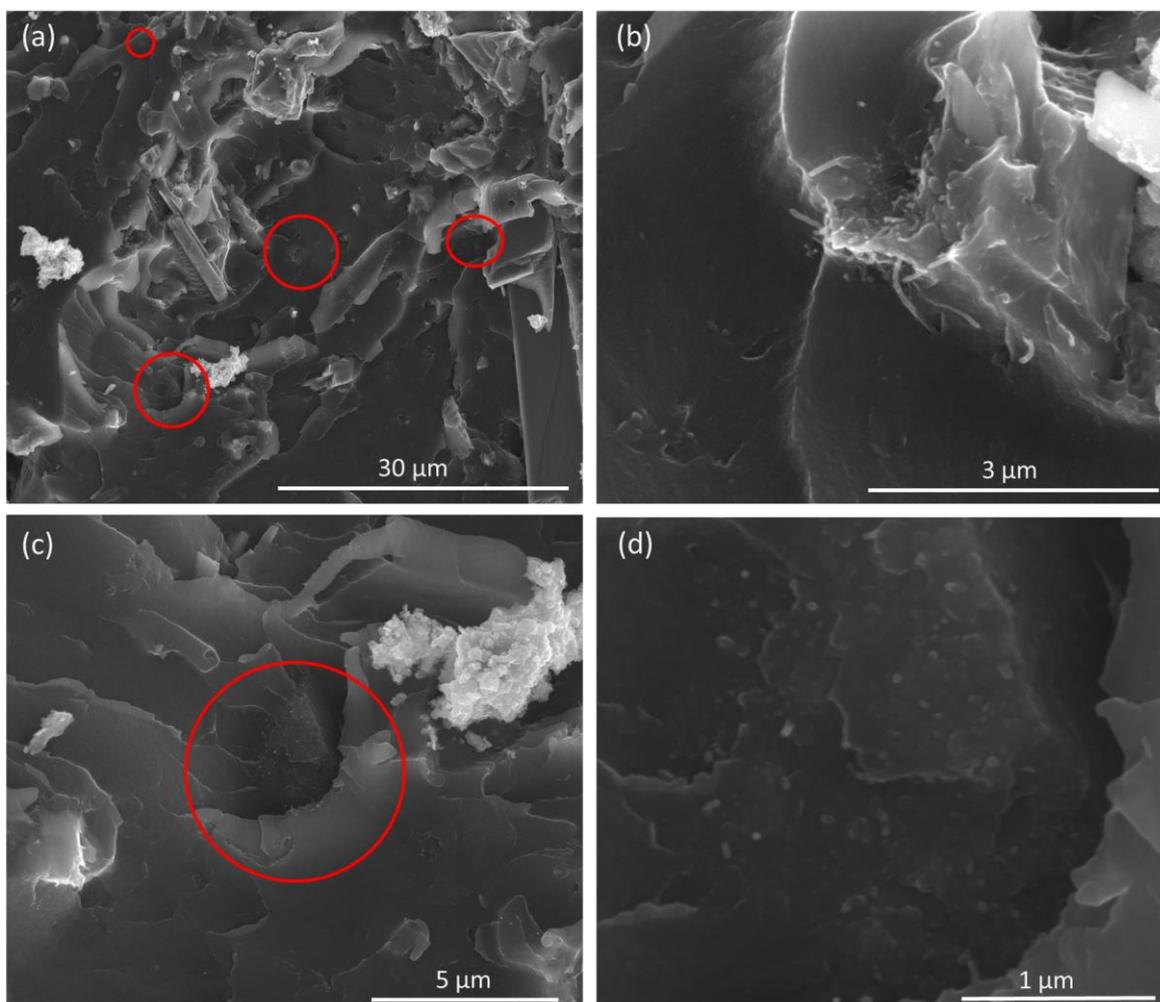


Figura 37: Imagens de MEV do compósito 0,3 % NTC-ox, com diferentes aumentos evidenciando os nanotubos de carbono.

Observa-se também que as partículas menores de dolomita, organizadas em aglomerados, apresentam-se desconectadas da matriz polimérica (como a região mais clara da Figura 37 c), com pouca adesão com a mesma. Portanto, pode-se inferir que a dolomita contribui principalmente como material de preenchimento, entretanto com uma transferência de carga entre polímero e dolomita de baixa intensidade. Esta observação abre uma perspectiva importante para futuros trabalhos com este sistema. As características da dolomita podem ser customizadas para gerar um impacto positivo no compósito, por

exemplo, com controle de sua granulometria e com a modificação de superfície a fim de melhorar a interação com o polímero. Esta modificação de superfície pode ser conduzida integrando o nanomaterial de carbono na superfície da dolomita e então buscando o benefício do nanosistema na interface entre polímero e dolomita.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada a caracterização do material de adesivo poliéster usado na confecção e fixação de dispositivos de sinalização viária e foram propostas melhorias para a formulação. A definição e padronização da proporção dos componentes da formulação possibilitou a obtenção de um adesivo com propriedades bastante superiores ao utilizado anteriormente e com características reprodutíveis. Por exemplo, a resistência como adesivo mais que dobrou como foi observado pelos ensaios de *lap shear*, a resistência à ruptura em tração aumentou 32% e a rigidez também aumentou significativamente com a adequação da quantidade de iniciador adicionada. Uma avaliação do teor de dolomita adicionado à resina mostrou a influência deste aditivo nas propriedades mecânicas do adesivo, por exemplo o aumento da quantidade de carga utilizada impactou negativamente as propriedades de tenacidade, resistência à ruptura e deformação específica do poliéster, ou seja, o material ficou mais frágil.

Na segunda etapa do trabalho, foi avaliada a incorporação de nanotubos de carbono ao adesivo de poliéster formando compósitos híbridos. Os resultados obtidos mostraram que pequenas quantidades de nanotubos de carbono (até 0,30 % em massa) aumentaram a rigidez e a tenacidade do adesivo, indicando que os nanocompósitos híbridos podem trazer melhores propriedades mecânicas para os dispositivos de sinalização, porém é necessário um ajuste na viscosidade da resina durante o processamento, para viabilizar a aplicação como adesivos para os dispositivos. Este ajuste pode ser obtido acrescentando maiores quantidades de NTC pois, assim como pôde ser visto pelas imagens de MEV dos compósitos, a presença dos nanomateriais foi bem discreta. Um acréscimo poderia aumentar a viscosidade e também contribuir para a percolação das cargas no sistema, possibilitando melhores resultados para o compósito híbrido. Uma funcionalização dos nanotubos customizada para interagir melhor com o poliéster também poderia melhorar a dispersão dos NTC, melhorando ainda mais o desempenho do adesivo.

Por fim, a perspectiva de avanço mais amplo desta pesquisa reside também em avançar na modificação dos dois aditivos dolomita e nanotubos de carbono. A dolomita pode ser otimizada com controle de granulometria e de química de superfície, inclusive adicionando nanotubos de carbono na superfície dessa carga. Um planejamento que considere o potencial de impacto das duas cargas, micro e nanocarga, em conjunto pode produzir resultados inovadores e esta linha será perseguida na próxima etapa deste trabalho.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais, uma abordagem o cotidiano**. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
2. MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S.; LI, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 21, p11–25, 2015.
3. FINK, J. K. **Unsaturated Polyester Resins, in Reactive Polymers Fundamentals and Applications**, New York: William Andrew Publishing, 2005.
4. PENCZEK, P.; CZUB, P.; PIELICHOWSKI, J. Unsaturated Polyester Resins: Chemistry and Technology. **Adv Polym Sci**, 184, p1–95, 2005.
5. DHOLAKIYA, B. **Unsaturated polyester resin for specialty applications**, In Tech: H.E.-D. Saleh, 2012.
6. KANDOLA, B. K.; EBDON, J. R.; CHOWDHURY K. P. Flame Retardance and Physical Properties of Novel Cured Blends of Unsaturated Polyester and Furan Resins. **Polymers**. 7, p298-315. 2015.
7. NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais, ciência e tecnologia**. 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2006.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14636: Sinalização horizontal viária – Tachas refletivas viárias - Requisitos**. 2013.
9. GAIO, L. M. Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura. Dissertação de Mestrado, UNB, 2014.
10. WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. **Earth-Science Reviews**, 52, p1–81, 2000.
11. LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais, usos e especificações**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Editora CETEM MCT, 2008.

12. ADESAKIN A. O.; AJAYI, O. O.; IMOSILI, P. E.; ATTAHDANIEL, B. E.; OLUSUNLE, S.O.O. Characterization and Evaluation of Mechanical Properties of Dolomite as Filler in Polyester. **Chemistry and Materials Research**, 3, 8, 2013.
13. NEELKAMAL, V. A.; HAQUE, F. Z.; ZULFEQUAR, M.; HUSAIN, M. Preparation and Characterization of Polyether-Based Polyurethane Dolomite Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, 103, p2337–2342, 2007.
14. IJIMA, S. Helical microtubules of graphic carbon. **Nature**, 354, p56-58, 1991.
15. IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, 363, p603-605, 1993.
16. DE VOLDER, M. F. L.; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R. H.; HART, A. J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. **Science**, 339, p535-39, 2013.
17. BERBER, S.; KWON, Y. K.; TOMANEK, D. Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**. 84, p4613-6, 2000.
18. YU, M.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; RUOFF, R. S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load. **Science**, 287, p637-640, 2000.
19. YANG, D. J.; WANG, S. G.; ZHANG, Q.; SELLIN, P. J.; CHEN, G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes. **Physics Letters A**, 329, p207-13, 2004.
20. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, Ph. **Carbon Nanotubes. Topics in applied Physics**. Vol. 80, 2001.
21. AJAYAN P.M. **Nanocomposite Science and Technology**, Weinhein-Alemanha: Wiley-VCH, 2003.
22. MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**. 39, p5194-05. 2006.
23. COLEMAN, J.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUNKO, Y. K. A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. **Carbon**. 44, p1624–1652, 2006.

24. F.L. MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R.D. **Composite Materials Engineering and Science**. A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, p1-28, 1999.
25. WETZEL, B.; HAUPEIT, F.; FRIEDRICH, K.; ZHANG, M. Q.; RONG, M. Z. Impact and Wear Resistance of Polymer Nanocomposites at Low Filler Content. **Polymer Engineering And Science**, 42, 9, p1919-27, 2002.
26. NAEBE, M.; WANG, J.; AMINI, A.; KHAYYAM, H.; HAMEED, N.; LI, L. H.; CHEN, Y.; FOX, B. Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites. **Sci. Rep.** 4, p. 4375, 2014.
27. HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. **Angew Chem Int Ed**, 41, p1853–1859, 2002.
28. BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. **Small**, 1 , p. 180–192, 2005.
29. TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of carbon nanotubes. **Chem Rev**, 106 , p. 1105–1136, 2006.
30. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Prog. Mater. Sci.**, 57, p. 1061–1105, 2012.
31. JIA, Z.; WANG, Z.; LIANG, J.; WEI, B.; WU, D. Production of short multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, 37, 903–906, 1999.
32. CHEN, J.; CHEN, Q.; MAB, Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, 370, p32–38, 2012.
33. WANG, Z.; SHIRLEY, M. D.; MEIKLE, S. T.; WHITBY, R. L. D.; MIKHALOVSKY, S. V. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. **Carbon**, 47, p73–79, 2009.

34. CASTRO, V. G.; COSTA, I. B.; LOPES, M. C.; LAVALL, R. L.; FIGUEIREDO, K. C. S.; SILVA, G. G. Tailored degree of functionalization and length preservation of multiwalled carbon nanotubes by an optimized acid treatment process. **J. Braz. Chem. Soc.**, 28, 7, p1158-1166, 2017.
35. GOJNY, F. H.; NASTALCZYK, J.; ROSLANIEC, Z.; SCHULTE, K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. **Chemical Physics Letters**, 370, p820–824, 2003.
36. NADLER, M.; WERNER, J.; MAHRHOLZ, T.; RIEDEL, U.; HUFENBACH, W. Effect of CNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites. **Composites Part A**, 40, p932–937, 2009.
37. GANGULI, S.; BHUYAN, M.; ALLIE, L.; AGLAN, H. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy. **Journal of materials science**, 40, 3593 –95, 2005.
38. DA SILVA, W. M.; RIBEIRO, H.; NEVES, J. C.; SOUSA, A.R.; SILVA, G G. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, 132, p42587(1-12), 2015.
39. SILVA, L. C. O.; SILVA, G. G.; AJAYAN, P. M.; SOARES, B. G. Long-term behavior of epoxy/graphene-based composites determined by dynamic mechanical analysis. **Journal of Materials Science**, 50, p6407-6419, 2015.
40. LOPES, M. C.; TRIGUEIRO, J. P. C.; DE CASTRO, V. G.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Otimização do processo de dispersão de nanotubos de carbono em poliuretano termorrígido. **Polímeros**, 26, 1, p.81-91, 2016.
41. LOPES, M. C.; RIBEIRO, H.; SANTOS, M. C. G. A.; SEARA, L. M.; FERREIRA, F. L. Q.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G.; High performance polyurethane composites with isocyanate-functionalized carbon nanotubes: improvements in tear strength and scratch hardness. **J. Appl. Polym. Sci.** 134, 2, 44394 (1 of 13), 2016.
42. MORI T, TANAKA K. Average stress in matrix and average energy of materials with misfitting inclusions. **Acta Metal.** p21571–4, 1973.

43. ODEGARD, G. M.; GATES, T. S.; WISE, K. E.; PARK, C.; SIOCHI, E. J. Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites. **Compos. Sci. Technol.** 63, p1671–81, 2003.
44. THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization. **J Phys D: Appl Phys**, 36, p573–82, 2003.
45. HALPIN, J. C.; TSAI, S. W. Effects of environmental factors on composite materials. **Technical Report**, AFML-TR67-423; 1969.
46. YEH, M. K.; TAI, N. H.; LIU, J. H. Mechanical behavior of phenolic based composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, 44, p1–9, 2006.
47. ANUMANDLA, V.; GIBSON, R. F. A comprehensive closed form micromechanics model for estimating the elastic modulus of nanotube-reinforced composites. **Compos A**, 37, p2178–85, 2006.
48. BOKOBZA, L. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review. **Polymer**, 45, p4907–20, 2007.
49. GALLEGO, M. M.; BERNAL, M. M.; HERNANDEZ, M.; VERDEJO, R.; M. A. L.; MANCHADO, L. Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. **Eur Polym J**, 49, p1347–1353, 2013.
50. GONZÁLEZ, M.; MOKRY, G.; NICOLÁS, M.; BASELGA, J.; POZUELO, J. **Carbon Nanotubes - Current Progress of their Polymer Composites**. chapter 11. Editora Intech, 2016.
51. SANDLER, J.; SHAFFERA, M. S. P.; PRASSEB, T.; BAUHOFERB, W.; SCHULTEA, K.; WINDLE, A. H. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, 40, p5967–5971, 1999.
52. BIERCUK, M. J.; LAGUNO, M. C.; RADOSAVLJEVIC, M.; HYUN, J. K.; JOHNSON, A. T. Carbon nanotube composites for thermal management. **Appl. Phys. Lett.** 80, p2767, 2002.

53. BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. **Composites Science and Technology**, 69, p1486–1498, 2009.
54. MARTONE, A.; FAIELLA, G.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, M.; ZARRELLI, M. The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix. **Composites. Science and Technology**, 71, p1117-23, 2011.
55. SONG, Y. S.; YOUN, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, 43, p1378–1385, 2005.
56. OMIDI, M.; HOSSEIN, R. D. T.; MILANI, A. S.; SEETHALER, R. J.; ARASTE, R. Prediction of the mechanical characteristics of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites using a new form of the rule of mixtures. **Carbon**, 48, p3218–3228. 2010.
57. AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite. **Science**, 265, p1212-1214, 1994.
58. SEYHAN, A. T.; GOJNY, F. H.; TANOG˘LU, M.; SCHULTE, K. Critical aspects related to processing of carbon nanotube/unsaturated thermoset polyester nanocomposites. **European Polymer Journal**, 43, p374–379, 2007.
59. BEG, M. D. H.; MOSHIUL, ALAM, A. K. M. M.; YUNUS, R. M.; MINA, M. F. Improvement of interaction between pre-dispersed multiwalled carbon nanotubes and unsaturated polyester resin. **J Nanopart Res.** 17, p53 (1-13), 2015.
60. MAKKI, M. S. I.; ABDELAAL, M. Y.; BELLUCCI, S.; SALAM, M. A. Multi-walled Carbon Nanotubes/Unsaturated Polyester Composites: Mechanical and Thermal Properties Study. **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, 22, p820–833, 2014.
61. LIU, C.; WANG, Z.; HUANG, Y.; XIE, H.; LIU, Z.; CHEN, Y.; LEI, W.; HU, L.; ZHOU, Y.; CHENG, R. One-pot preparation of unsaturated polyester nanocomposites containing functionalized graphene sheets via a novel solvent-exchange method. **RSC Adv.**, 3, p22380, 2013.

62. BORA, C.; GOGOI, P.; BAGLARI, S.; DOLUI, S. K. Strong and conductive reduced graphene oxide/polyester resin composite films with improved mechanical strength, thermal stability and its antibacterial activity. **Composites Science and Technology**, 87, 1–7, 2013.
63. MONTI, M.; TERENCEI, A.; NATALI, M.; GAZTELUMENDI, I.; MARKAIDE, N.; KENNY, J. N.; TORRE, L. Development of Unsaturated Polyester Matrix – Carbon Nanofibers Nanocomposites with Improved Electrical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 117, p1658–1666, 2010.
64. SZELUGA, U; KUMANEK, B.; TRZEBICKA, B. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. **Composites: Part A**, 73 p204–231, 2015.
65. SALEH, S. S.; AKIL, H.; KUDUSA, M. H. A.; AHMADB, K. R.; BAKHTIARA, N. S. A. A. Effect of different hybrid method on properties of carbon nanotubes/dolomite hybrid filled phenolic composites. **Procedia Chemistry**, 19, p45 – 49, 2016.
66. CHAKRABORTY, H. RAY, D. CHATTOPADHYAY, P. P. Mechanical and Tribological Behavior of Alumina and Alumina-CNT Reinforced Hybrid Unsaturated Polyester Composites. **Polymer composites**, 37, 5, p1577-86, 2014.
67. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D638-14**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 2014.
68. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3163-01**: Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading. 2014.
69. CASTRO, V. G. Estudo de parâmetros de dispersão versus preservação estrutural de nanotubos de carbono funcionalizados e sua influência em compósitos de epóxi. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2017.
70. MCINTOSH, R. M.; SHARP, J. H.; WILBURN, F. W. The thermal decomposition of dolomite. **Thermochimica Acta**, 165, p281-296, 1990.
71. HUANG, Y.; LEU, J. Curing of unsaturated polyester resins. Effects of temperature and initiator: 1. Low temperature reactions. **Polymer**, 34, 2, p295-304, 1993.

72. RAHMAN, G. M. S.; AFTAB, H.; ISLAM, M. S.; MUKHLISH, M. Z. B.; ALI, F. Enhanced Physico-mechanical Properties of Polyester Resin Film Using CaCO₃ Filler. **Fibers and Polymers**, 17, 1, p59-65, 2016.
73. BOTELHO, E. C.; COSTA, M L.; BRAGA, C. I.; BURKHART, T.; LAUKE, B. Viscoelastic behavior of multiwalled carbon nanotubes into phenolic resin. **Materials Research** 16, 4, p713-720, 2013.
74. SHOKRIEH, M.; SAEEDI, A.; CHITSAZZADEH, M. Evaluating the effects of multi-walled carbon nanotubes on the mechanical properties of chopped strand mat/polyester composites. **Materials and Design**, 56, p274–279, 2014.