



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

NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS MODIFICADOS
COM NANOTUBOS DE CARBONO:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Gláucio Carley Pereira

Belo Horizonte, maio de 2013.

Gláucio Carley Pereira

**NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS MODIFICADOS
COM NANOTUBOS DE CARBONO:
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**

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

Área de concentração: Projeto Mecânico

Orientador: Prof. Antônio Ferreira Ávila, PhD.

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª Viviany Geraldo de Moraes.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2013



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

Av. Antônio Carlos, 6627 - Campus Universitário
31270-901 - Belo Horizonte - MG
Tel. :+55 31 3499.5145, Fax: +55 31 3443.3783
E-mail: cpgmec@demec.ufmg.br

**"NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS MODIFICADOS COM
NANOTUBOS DE CARBONO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO"**

GLÁUCIO CARLEY PEREIRA

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

Dissertação aprovada em 08 de maio de 2013.

Por:

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

Profa. Viviany Geraldo de Moraes
Co-orientadora- Departamento de Física/UFMG

Prof. Evandro Augusto de Moraes
Departamento de Física/UFMG

Profa. Glaura Goulart Silva
Departamento de Química/UFMG

À minha mãe, Dona Gercilha.

Ao meu irmão, Dr. Carlos.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Gercilha, pelo carinho, perseverança, apoio irrestrito, incentivo e suporte.

Ao meu irmão Carlos pelo apoio (principalmente financeiro), compreensão, auxílio em todas as ocasiões, e por não desistir de mim, pelo menos ainda.

Ao professor Antônio Ferreira Ávila, por me propiciar a oportunidade única de tanto aprendizado. Pela Paciência e dedicação a essa pesquisa. Ideias sempre originais, oportunas e sensatas. Seu imenso auxílio e orientação foram primordiais para a realização desse trabalho.

À professora Viviany Geraldo de Moraes, pela tamanha transmissão de conhecimento. O seu auxílio, suporte, e opiniões sempre construtivas possibilitaram a concretização e melhora exponencial da qualidade desse estudo.

Aos meus amigos do Laboratório de Mecânica de Compósitos e Materiais Nanoestruturados: José de Ávila, Almir Silva, Diego Thadeu e Mayara por terem me ensinado a operar os equipamentos e, principalmente, apoio e incentivo para a realização desse trabalho.

Aos professores André Santarosa Ferlauto e Luiz Orlando Ladeira, do departamento de Física da UFMG, por possibilitarem a cooperação com o Laboratório de Nanomateriais e Síntese. Ao Sr. Sérgio de Oliveira, coordenador do laboratório de

Síntese, pela grande ajuda nos processos de deposição e caracterização. Sugestão de ideias e opiniões sempre valiosas e acertadas sobre o processo de deposição de nanotubos. Também ao Samuel pela ajuda na preparação das amostras para microscopia.

Ao professor Luiz Carlos Meira-Belo do CNEN/CDTN pela minha primeira oportunidade em trabalhar com pesquisa.

Aos professores Elmo Salomão, Daniel Elias e Juliana Brant do departamento de Física da UFMG por terem me introduzido na física dos materiais de carbono.

Aos meus amigos de toda uma vida pelo incentivo constante, honestidade e confiança: Viviane T. T. Afonso (sempre disposta e interessada em falar sobre a pesquisa), José Flávio Nogueira Guimarães (meu segundo irmão), Jussara Jup Silva (minha primeira irmã), Salvino Campos (o mais antigo de todos, grande amigo), minha prima Rozélia Geralda (que não deveria ter sido advogada nem professora e sim psicóloga ou terapeuta) e uma das minhas principais incentivadoras em todas as horas, principalmente naquelas mais difíceis: Cibele Sabal Eponina.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Professores e funcionários.

A FAPEMIG pela concessão de auxílio financeiro para o desenvolvimento desse projeto.

Ao Centro de Microscopia da UFMG, principalmente Douglas Miquita e Breno Barbosa pela imensa paciência, perseverança e profissionalismo na caracterização morfológica dos materiais, que agregou valiosa contribuição a esse trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse estudo.

*De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos
antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro.*

Fernando Sabino

RESUMO

Nesse trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos com reforços de nanotubos de carbono (CNTs) de parede múltipla na forma interlaminar e também intralaminar. Buscou-se, com esse procedimento, uma melhora nas propriedades mecânicas desses compósitos. A matriz utilizada foi um combinado de fibra de carbono e vidro e resina epóxi. Os métodos de inclusão de CNTs a essa matriz foram: deposição direta nas fibras e também dispersão na resina epóxi. O estudo foi realizado em compósitos com e sem orifícios centrais para se averiguar o efeito de concentradores de tensão. Imagens MEV indicaram uma boa adesão dos nanotubos à matriz dos compósitos, assim como a espectroscopia Raman. Houve uma significativa melhora da rigidez dos compósitos com CNTs depositados (em média de 240 % em nanocompósitos com concentração de 1,26% de CNTs em massa). Os melhores resultados de aumento de resistência à tração, tensão máxima suportada e tensão de escoamento foram obtidos com os corpos de prova produzidos com resina nanomodificada com 0,3 % de nanotubos de carbono em massa, quando essa resina foi adicionada somente nas interfaces centrais do compósito. Houve aumento de 84,75 % para a força máxima, de 88,92 % para a tensão máxima e de 34,96 % para a tensão de escoamento.

Palavras chave: compósitos, nanotubos de carbono, concentradores de tensão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman.

ABSTRACT

In this work were developed nanocomposites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) in the form of multiple wall interlaminar and intralaminar also. We tried to, with this procedure, an improvement in the mechanical properties of these composites. The matrix used was a combination of carbon fiber and glass and epoxy resin. The methods of adding CNTs to this array are: direct deposition on the fibers in the resin dispersion and also epóxi. This study was conducted on composites with and without central holes for ascertaining the effect of strain concentrators. SEM images showed good adhesion of nanotubes of matrix composites, as well as Raman spectroscopy. There was a significant improvement in stiffness of composites with CNTs deposited (on average 240% in nanocomposites with about 60 mg of CNTs). The best results of increased tensile strength, maximum strain supported and yield strain were obtained with the samples produced with resin nanomodificada with 0.3% carbon nanotubes by weight, when this resin was added only in the central interfaces of these composites . Increase of 84.75% for maximum strength of 88.92% for the maximum strain and 34.96% for the yield strain.

Keywords: composites, carbon nanotube, strain concentrators, electronic scan microscopy, Raman microscopy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Esquema da estrutura atômica do diamante e do grafite	30
FIGURA 2	a) Modelo molecular de um nanotubo de parede única e b) de parede múltipla	32
FIGURA 3	Representação de uma molécula C_{60}	33
FIGURA 4	Folha de grafite e formação do CNT	34
FIGURA 5	Distância entre dois átomos de carbono do anel em hexágono	34
FIGURA 6	Folha de grafite	35
FIGURA 7	Nanotubos <i>Armchair</i> , <i>Zigzag</i> e <i>Chiral</i>	36
FIGURA 8	Defeitos em CNTs: (a) braço em Y e (b) mudança de diâmetro com a presença de anéis em pentágono	38
FIGURA 9	Defeitos em CNTs. (a) extremidade em cone e (b) mudança de diâmetro com a presença de anéis em pentágono (ponto P) e heptágono (ponto H).	38
FIGURA 10	Diagrama esquemático do aparato para crescimento de nanotubos de carbono por descarga em arco	40
FIGURA 11	Representação esquemática do método de ablação a laser	41

FIGURA 12	Diagrama esquemático do processo CVD	42
FIGURA 13	Imagem de um AFM de dois CNTs posicionados perpendicularmente	45
FIGURA 14	Folha de grafeno e a indicação de metálico ou semicondutor de acordo com os índices (n,m)	49
FIGURA 15	Flambagem de MWCNTs devido ao encolhimento da matriz	41
FIGURA 16	Dispersão aleatória dos CNTs em compósito de fibra de vidro	52
FIGURA 17	Tipos de rompimento entre o nanotubo e a matriz.	53
FIGURA 18	O uso de CNTs como uma ferramenta de fabricação nanométrica.	54
FIGURA 19	Esquema da ponta de MWCNT de um AFM.	56
FIGURA 20	Grupo CNTs gerados pelo método da vaporização a laser	58
FIGURA 21	Tipos de compósitos baseados na forma do reforço	61
FIGURA 22	Tipos de lâminas: a) fibras unidirecionais, b) fibras em forma de tecido, c) lâminas com fibras tecidas em direções variadas	62
FIGURA 23	Flocos de sílica (a e b) e de alumina (c e d)	64
FIGURA 24	Vista expandida de um feixe de fibras paralelas sob ação de solicitações transversais e cisalhantes	65
FIGURA 25	Tipos de cadeias poliméricas. a) Lineares, b) ramificadas (<i>branched</i>), e c) com ligações cruzadas (<i>cross-linked</i>)	67

FIGURA 26	Relações entre dimensões e superfície específica	71
FIGURA 27	Representação esquemática dos tipos de reforços nanométricos: (a) nanofibras e nanotubos; (b) nanopartículas lamelares e (c) nanopartículas tridimensionais	72
FIGURA 28	Representação esquemática dos tipos de nanoestruturas	74
FIGURA 29	Compósito particulado	75
FIGURA 30	Estrutura intercalada	75
FIGURA 31	Estrutura intercalada	75
FIGURA 32	Imagens de CNTS nas fibras de vidro	79
FIGURA 33	Comparação da rigidez à fratura para lâminas, sem e com nanotubos	80
FIGURA 34	Imagens SEM de nanocompositos com nanotubos primitivos(a) e cortados(b)	81
FIGURA 35	Tipos de fibras. De vidro (25 g/ m^2 e 180 g/ m^2) e de carbono	83
FIGURA 36	Aparato de cura dos compósitos: bomba de vácuo ligada a uma bolsa de vácuo	84
FIGURA 37	Máquina de ensaios universal da empresa EMIC	85
FIGURA 38	Manta de fibra de vidro, antes e depois da deposição de nanotubos	87
FIGURA 39	Comparação entre mantas de FV sem nanotubos (coluna da esquerda) e com nanotubos (coluna da direita).	88

FIGURA 40	Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados	89
FIGURA 41	Esquema representativo das dimensões dos corpos de prova nos ensaios de tração longitudinal segundo a norma ASTM 3039/D3039M	90
FIGURA 42	Dimensões do corpo de prova	90
FIGURA 43	Corpos de prova após cura de 24 h, mostrando não aderência das fibras entre si através da resina epóxi	91
FIGURA 44	Fotografias de alguns corpos de prova	92
FIGURA 45	Espectroscopia Raman dos MWCNTs produzidos	94
FIGURA 46	Difração de Raios X dos MWCNTs produzidos	95
FIGURA 47	Imagens de MEV (acima) e MET (abaixo) dos nanotubos	95
FIGURA 48	Imagem MET de um único MWCNT produzido	96
FIGURA 49	Análises de TG (em preto) e DTG (em azul) dos MWCNTs sintetizados	97
FIGURA 50	Espectroscopia Raman dos nanocompósitos com MWCNTs crescidos	98
FIGURA 51	Imagens MEV dos CPs: a) sem CNTs, b) com 56.60 mg de CNTs, c) com 64.75 mg de CNTs, e d) com 52.50 mg de CNTs.	100
FIGURA 52	Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs, valores médios por quantidade depositada (P I dimensão A).	101

FIGURA 53	Fotografias dos CPs sem nanotubos após fratura (a) e com nanotubos (b).Imagens MEV dos CPs : c) sem nanotubos , d) com 67,75 mg de CNTS, e) com 52,50 mg e finalmente f) com 56,50 mg	102
FIGURA 54	Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs (P I dimensão A)	104
FIGURA 55	Tensão máxima suportada pelo CPs e a tensão de escoamento (valores médios). (P I dimensão A).	104
FIGURA 56	Imagens MEV dos CPs: a) com 136,50 mg de CNTs, b) com 185,25 mg de CNTs e c) com 206,50 mg de CNTS	106
FIGURA 57	Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs (P I dimensão B)	107
FIGURA 58	Tensão máxima suportada pelo CPs e a tensão de escoamento (valores médios, P I dimensão B)	108
FIGURA 59	Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. Valores médios por quantidade depositada (PI dimensão B)	109
FIGURA 60	Imagens MEV do CP 18, com deposição de 88,50 mg de CNTs	110
FIGURA 61	Fotografias dos CPs sem CNTs após fratura (a) e com nanotubos (b). Imagens MEV dos CPs: c) sem nanotubos, d) com 133,50 mg de CNTS, e) com 130,00 mg e finalmente f) com 88,50 mg	111
FIGURA 62	Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs (P II)	112
FIGURA 63	Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. Valores médios por quantidade depositada (P II).	113
FIGURA 64	Tensão máxima suportada pelo CPs e a tensão de escoamento (valores médios, P II)	114
FIGURA 65	Força e tensões para CPs sem e com 50 mg de nanotubos (P III dimensão A)	115
FIGURA 66	Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. Valores médios por quantidade depositada (P III dimensão A)	116

FIGURA 67	Imagens MEV para FC sem nanotubos (coluna a esquerda da figura) e com 50 mg de nanotubos pintados (coluna da direita da figura)	118
FIGURA 68	Fotografias e imagens MEV para CPs com orifícios com e sem CNTs	120
FIGURA 69	Gráfico de força por tipo de CP sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	122
FIGURA 70	Gráfico de força média por tipo de CP sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	122
FIGURA 71	Gráfico de força por deslocamento para CPs sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	123
FIGURA 72	Gráfico de força por deslocamento para CPs com orifício central de 15 mm, sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	123
FIGURA 73	Gráfico da tensão máxima por tipo de CP sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	125
FIGURA 74	Gráfico da tensão máxima média por tipo de CP sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	125
FIGURA 75	Gráfico da tensão de escoamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B)	127
FIGURA 76	Gráfico da tensão de escoamento média por tipo de CP sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	128
FIGURA 77	Gráfico da força máxima e média, por tipo de CP, sem e com CNTs pintados em dois lados da fibra central do compósito (P III dimensão B)	129
FIGURA 78	Gráfico da força por deslocamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados dois lados da fibra central do compósito (P III dimensão B).	130
FIGURA 79	Gráfico da tensão máxima por tipo de CP sem e com CNTs pintados nos dois lados da fibra central do compósito (P III dimensão B).	131
FIGURA 80	Gráfico da tensão de escoamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados dois lados da fibra central do compósito (P III dimensão B).	131

FIGURA 81	Fotografias de compósitos com e sem resina nanomodificada em todas as interfaces após fratura no ensaio de tração axial	133
FIGURA 82	Gráfico da força máxima por tipo de CP sem e com resina nanomodificada	134
FIGURA 83	Gráfico da força por deslocamento para compósitos com e sem resina nanomodificada (todas as interfaces)	135
FIGURA 84	Gráfico da tensão máxima e média por tipo de CP sem e com resina nanomodificada (todas as interfaces)	136
FIGURA 85	Gráfico da tensão de escoamento nominal e média por tipo de CP sem e com resina nanomodificada em todas as interfaces	137
FIGURA 86	Fotografias e imagens para CPs sem e com resina nanomodificada somente nas interfaces centrais	138
FIGURA 87	Gráfico da força máxima por tipo de CP sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas	140
FIGURA 88	Gráfico da força por deslocamento para compósitos com e sem resina nanomodificada (somente nas interfaces centrais)	141
FIGURA 89	Gráfico da tensão máxima e média, por tipo de CP, sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas	142
FIGURA 90	Gráfico da tensão de escoamento (valores nominais e médios) por tipo de CP sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas	143

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Relações Geométricas em um CNT	37
TABELA 2	Tipos de CNTs baseados nos índices (n, m)	39
TABELA 3	Métodos de fabricação de CNTs	43
TABELA 4	Relações Geométricas em um CNT	48
TABELA 5	Tipos de fibras	63
TABELA 6	Vantagens e desvantagens dos polímeros em relação aos metais e outros materiais	66
TABELA 7	Principais propriedades do sistema epóxi	84
TABELA 8	Deposição de nanotubos em relação a quantidade de catalisador para FV e FC	87
TABELA 9	Tipos de corpos e prova	94
TABELA 10	Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (PI dimensão A)	100
TABELA 11	Rigidez dos CPs de acordo com a quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP. Valores médios (PI dimensão A)	101
TABELA 12	Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (PI dimensão A)	104
TABELA 13	Valores para forças e tensões em relação à média dos CPs (PI dimensão A)	104

TABELA 14	Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (PI dimensão B)	106
TABELA 15	Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (PI dimensão B)	108
TABELA 16	Valores para forças e tensões em relação à média dos CPs (PI dimensão B)	108
TABELA 17	Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (P II)	110
TABELA 18	Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (P II)	113
TABELA 19	Valores para forças e tensões em relação à média dos CPs (P II)	113
TABELA 20	Valores para tensões em relação à média dos CPs dos ensaios de FV (ensaios PI e PII)	115
TABELA 21	Valores para força máxima e tensões (valores médios por CPs) (P III)	116
TABELA 22	Valores para força em compósitos sem e com nanotubos pintados (P III dimensão B)	122
TABELA 23	Valores médios para força em compósitos sem e com nanotubos pintados (P III B)	125
TABELA 24	Valores para Tensão máxima em compósitos sem e com nanotubos pintados (P III dimensão B)	125
TABELA 25	Valores médios para a tensão máxima em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	127
TABELA 26	Valores para Tensão de escoamento em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	127
TABELA 27	Valores médios para a tensão de escoamento em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B)	128
TABELA 28	Valores para força máxima em compósitos sem nanotubos e pintados nos dois lados da fibra central (P III dimensão B)	130

TABELA 29	Valores para tensões compósitos sem nanotubos e pintados nos dois lados da fibra central. (nominais e médios, P III dimensão B).	131
TABELA 30	Valores para força máxima em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces	135
TABELA 31	Tensão máxima em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces	136
TABELA 32	Tensão de escoamento em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces	137
TABELA 33	Valores pra força máxima em compósitos com resina nanomodificada nas duas interfaces internas.	140
TABELA 34	Tensão máxima em compósitos com resina nanomodificada nas duas interfaces centrais	142
TABELA 35	Tensão de escoamento em compósitos com resina nanomodificada somente nas interfaces internas	143

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força Atômica
ASTM	American Society for Testing and Materials
CDTN	Comissão de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CNT	Nanotubo de carbono
CP	Corpo de prova
CVD	Deposição Química a Vapor
DRX	Difração de raio X
DTG	Derivada da Termogravimetria
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FC	Fibra de carbono
FV	Fibra de vidro
MD	Dinâmica Molecular
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT	Nanotubo de carbono de parede múltipla
SAXS	Pequeno ângulo de dispersão de raios X
SPM	Microscopia de varredura de sonda
STM	Microscopia de varredura de tunelamento
SWCNT	Nanotubo de carbono de parede única
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade federal de minas gerais
WAXD	Difração de raio X com grande ângulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo Geral	29
2.2 Objetivos Específicos	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
3.1 Nanotubos de carbono	30
3.1.1 Tipos e Geometria dos nanotubos de carbono	31
3.1.2 Métodos de fabricação e purificação	39
3.1.2.1 Descarga á Arco Elétrico	39
3.1.2.2 Ablação á Laser	40
3.1.2.3 Deposição Química à Vapor	41
3.1.2.4 Purificação e produção em larga escala	42
3.1.3 Propriedades Físicas dos Nanotubos de Carbono	44
3.1.3.1 Propriedades Mecânicas	45
3.1.3.2 Outras Propriedades	48

3.1.4	Aplicações	50
3.1.4.1	Aplicações em Materiais Compósitos	50
3.1.4.2	Outras Aplicações	53
3.1.5	Nanotubos de Carbono em Nanotecnologia	57
3.2	Compósitos	59
3.2.1	Definição e Características	59
3.2.2	Classificação dos compósitos	60
3.2.3	Classificação dos Compósitos quanto ao reforço utilizado	61
3.2.3.1	Compósitos Reforçados por Fibras	61
3.2.3.2	Compósitos Reforçados por Partículas	63
3.2.3.3	Compósitos Reforçados por Flocos	64
3.2.4	Classificação dos Compósitos Quanto à matriz Utilizada	65
3.3	Nanocompósitos	70
3.3.1	Nanocompósitos Poliméricos	70
3.3.2	Nanopartículas	71
3.3.3	Morfologia dos Nanocompósitos	74
3.3.4	Técnicas de Caracterização dos Nanocompósitos	76

3.3.5 Nanocompósitos Híbridos	77
4 METODOLOGIA	83
4.1 Materiais	83
4.1.1 Sistema epóxi	83
4.1.2 Equipamentos	85
4.2 Preparação dos Nanotubos de Carbono	86
4.2.1 Forma de processamento dos nanotubos Junto as Fibras ou Resina	87
4.2.1.1 Fibras de vidro e de Carbono com Nanotubos	87
4.2.1.2 Fibras de Carbono Pintadas com Nanotubos	89
4.2.1.3 Nanotubos Dispersos na Resina Epóxi	90
4.3 Procedimento Experimental de Montagem dos Corpos de prova	91
4.3.1 Preparação dos Corpos de Prova	91
4.3.2 Montagem dos Corpos de Prova	92
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	94
5.1 Tipos de Corpos de Prova	94
5.2 Características dos Nanotubos Puros	95
5.3 Análise dos Corpos de Prova Produzidos por P I	100

5.3.1	Análise dos Corpos de prova Produzidos por P I na dimensão A	100
5.3.2	Análise dos Corpos de prova Produzidos por P I na dimensão B	106
5.4	Análise dos Corpos de Prova Produzidos por P II	110
5.5	Análise dos Corpos de Prova Produzidos por P III	115
5.5.1	Análise dos Corpos de prova Produzidos por P III na dimensão A	115
5.5.2	Análise dos Corpos de prova Produzidos por P III na dimensão B	118
5.5.2.1	Compósitos com e sem orifícios centrais com nanotubos pintados	118
5.5.2.1.1	Compósitos com e sem orifícios centrais com nanotubos pintados em uma das faces da FC central	118
5.5.2.1.2	Compósitos com e sem orifícios centrais com nanotubos pintados nas duas faces da FC central	130
5.5.2.2	Compósitos produzidos com resina nanomodificada	133
5.5.2.2.1	Compósitos produzidos com resina nanomodificada em todas as interfaces do compósito	133
5.5.2.2.2	Compósitos produzidos com resina nanomodificada somente nas interfaces centrais do compósito	138
6	CONCLUSÕES	145
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	147
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	148
7	APÊNDICE: Nano-Engineered composites: Interlayer Carbon Nanotubes Effect	160

1 INTRODUÇÃO

Historicamente o conceito de reforço por fibras e outros materiais é muito antigo. Existem referências bíblicas no antigo Egito, onde tijolos de argila eram reforçados por palha. Barras de ferro foram usadas para reforço em alvenaria no século XIX, conduzindo ao desenvolvimento do concreto reforçado por aço usado atualmente. Resina fenólica reforçada com fibras de amianto foi introduzida no início do século XX. O primeiro barco de fibra de vidro foi feito em 1942, plásticos reforçados foram também usados em aeronaves e em componentes elétricos nessa mesma época. O enrolamento filamentar foi inventado em 1946 e incorporado à indústria bélica na fabricação de mísseis nos anos 50. As fibras de boro e de carbono de alta resistência foram usadas pela primeira vez no início dos anos 60, com aplicações em compósitos avançados e em componentes aeronáuticos em 1968. Compósitos com matriz metálica como boro e alumínio foram introduzidos nos anos 70. Começando no final dos anos 70 as aplicações em compósitos se expandiram enormemente nas mais diversas áreas como: aeronáutica, automotiva, artigos esportivos e na indústria biomédica. A década de 80 marca um significativo aumento da utilização de fibras. Atualmente a ênfase está no desenvolvimento de novas matrizes metálicas, cerâmicas e também de carbono. Essas amplas aplicações decorrem das vantagens do material compósito como alto desempenho mecânico, combinado com sua estabilidade ambiental e baixo peso (DANIEL e ISHAI, 1994).

Várias pesquisas têm sido feitas atualmente com a incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica, onde se busca combinar as características dessa matriz (peso, flexibilidade), com as propriedades físicas desses nanomateriais como alta rigidez, resistência e condutividade. Com o objetivo de melhorar ainda mais as propriedades dos compósitos foi desenvolvido nesse trabalho um estudo da incorporação de nanotubos de carbono (CNTs) e a criação dos chamados nanocompósitos híbridos. A estratégia utilizada permitiu o desenvolvimento de duas classes de nanocompósitos híbridos, a primeira com nano-reforços (CNTs) intralaminares e a segunda com os CNTs incorporados a resina de forma interlaminar.

Procurou-se aliar as excelentes propriedades mecânicas dos CNTs¹ e as propriedades mecânicas dos compósitos de fibra de carbono e resina epóxi.

No capítulo 3 será apresentada uma revisão bibliográfica dividida em duas partes principais. A primeira englobará o estudo dos nanotubos de carbono abordando aspectos conceituais, estruturais, processos de fabricação, caracterização e aplicações. A segunda será composta por duas subseções: conceitualização e discussão dos compósitos em geral e em seguida se tratará dos nanocompósitos híbridos, foco principal desse trabalho, onde será abordada sua viabilidade, desvantagens e vantagens. Haverá uma seção com ênfase no acréscimo de nanotubos de carbono como reforço nanométrico a nanocompósitos híbridos.

O capítulo 4 descreverá a metodologia, os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais adotados nesse trabalho. A apresentação dos resultados obtidos e sua discussão serão abordadas no capítulo 5, através de análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, difração de raios-X e ensaios de tração axial. O capítulo 6 apresentará as conclusões desse estudo, algumas sugestões para trabalhos futuros e também as referências bibliográficas utilizadas nessa pesquisa.

¹ Comparativamente com o aço, a tensão de ruptura do nanotubo de carbono é de 10 a 250 vezes maior, sua rigidez, representada pelo módulo de elasticidade E , é de, no mínimo, 5 vezes maior, e sua densidade 6 vezes menor (IIJIMA, 1991).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolvimento e análise de nanocompósitos híbridos intralaminares e interlaminares pela adição de nanotubos de carbono. Os nanotubos de carbono serão usados de três formas diferentes: crescidos diretamente nas fibras, pintados sobre elas dispersos em álcool e dispersos previamente na resina epóxi. Busca-se o incremento das propriedades mecânicas desses compósitos híbridos influenciados pelas características físicas dos nanotubos de carbono.

2.2 Objetivos específicos.

- Testar diferentes concentrações e formas de introdução de nanotubos como estruturas de reforço sobre as fibras e sua influência nas propriedades mecânicas do compósito obtido.
- Análise morfológica dos nanotubos e dos nanocompósitos fabricados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Analisar modos de falha dos nanocompósitos também por microscopia MEV e MET.
- Caracterização via espectroscopia Raman dos compósitos.
- Estudo do efeito dos nanotubos de carbono em compósitos com e sem orifícios centrais em sua estrutura (concentradores de tensão).
- Verificar o efeito da dispersão de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas dos compósitos por ensaios de tração axial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotubos de Carbono

Atualmente, a nanotecnologia mostra que o caminho para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos em diversas áreas da ciência está em escalas nanométricas. Os trabalhos em nanotecnologia consistem em aprimorar e produzir novas técnicas de manipular moléculas e átomos, levando a criação de materiais com propriedades otimizadas em relação a aqueles com estruturas encontradas na natureza.

De acordo com Lau (2002), a forma de um mesmo grupo de átomos se combinarem, leva a estruturas com propriedades extremamente distintas. Um exemplo de tal diferença é o grafite e o diamante. Ambos são compostos por átomos de carbono, porém arranjados de tal maneira que produzem materiais resultantes completamente diferentes e por consequência a aplicações distintas, como mostrado na FIG. 1. O arranjo da estrutura faz com que o diamante seja, por exemplo, extremamente duro e transparente, propriedades que o grafite não possui.

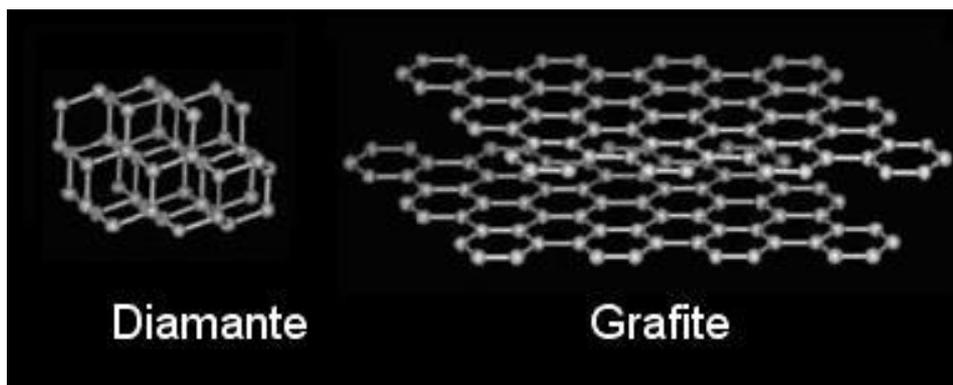


FIGURA 1 - Esquema da estrutura atômica do diamante e do grafite. Adaptado de Lau (2002).

A nanotecnologia já torna possível a fabricação de tecidos que repelem a água e que por isso dificilmente se molham (NANOTEX[®]) ou ainda visores com um alto número de cores e que consomem pouca energia, entre outros produtos (CHOI,

1999). Dentre os diversos campos de estudo, o estudo na escala nanométrica produz grandes avanços e promessas na área de materiais, uma delas é o uso de um material descoberto no final dos anos 80, conhecido como nanotubo de carbono.

O nanotubo de carbono é uma estrutura cilíndrica com extremidades semiesféricas formada por átomos de carbono ligados entre si através de ligações covalentes. Essa estrutura, reportada pela primeira vez por Iijima (1991), apesar da atual incerteza quanto à suas exatas propriedades, traz singularidades impressionantes com aplicações potenciais em diversas áreas. A tensão de ruptura do nanotubo de carbono é de 10 a 250 vezes maior que a dos aços e sua rigidez, representada pelo módulo de elasticidade E , é de, no mínimo, 5 vezes maior. Essas propriedades, aliadas com uma densidade 6 vezes menor do que a densidade do aço faz do nanotubo de carbono um dos materiais mais resistentes e mais rígidos conhecidos, tornando sua aplicação em diversas áreas uma fonte de estudo intenso.

Para o uso real dos nanotubos de carbono, ainda se faz necessário um estudo extenso de suas propriedades, e também um estudo intenso de integração em materiais e dispositivos a fim de ser possível modelar o uso e o comportamento deste novo material. Uma discussão mais aprofundada das propriedades gerais do nanotubo de carbono, assim como sua geometria e aplicações é feita a seguir.

3.1.1 Tipos e Geometria dos nanotubos de carbono.

Existem dois tipos de nanotubos de carbono (CNTs - Carbon Nanotubes): de parede única (SWCNTs – Single wall Carbon Nanotubes) e de paredes múltiplas (MWCNTs - Multi Wall Carbon Nanotubes), como ilustrado pela FIG. 2. Nanotubos de parede única são formados por duas regiões diferentes, com propriedades físicas e químicas próprias. A primeira é a parede lateral do tubo e o segundo é a extremidade semiesférica da estrutura do tubo. Essa extremidade semiesférica da estrutura é derivada a partir de um pequeno fulereno, como o C_{60} (DAENEM, 2003). Fulerenos são grandes cadeias fechadas de carbono. Segundo Romero (2002), os nanotubos de carbono

possuem várias propriedades especiais² que não foram encontradas em qualquer outro composto antes. Formam uma classe ímpar de compostos com ampla aplicação tecnológica.

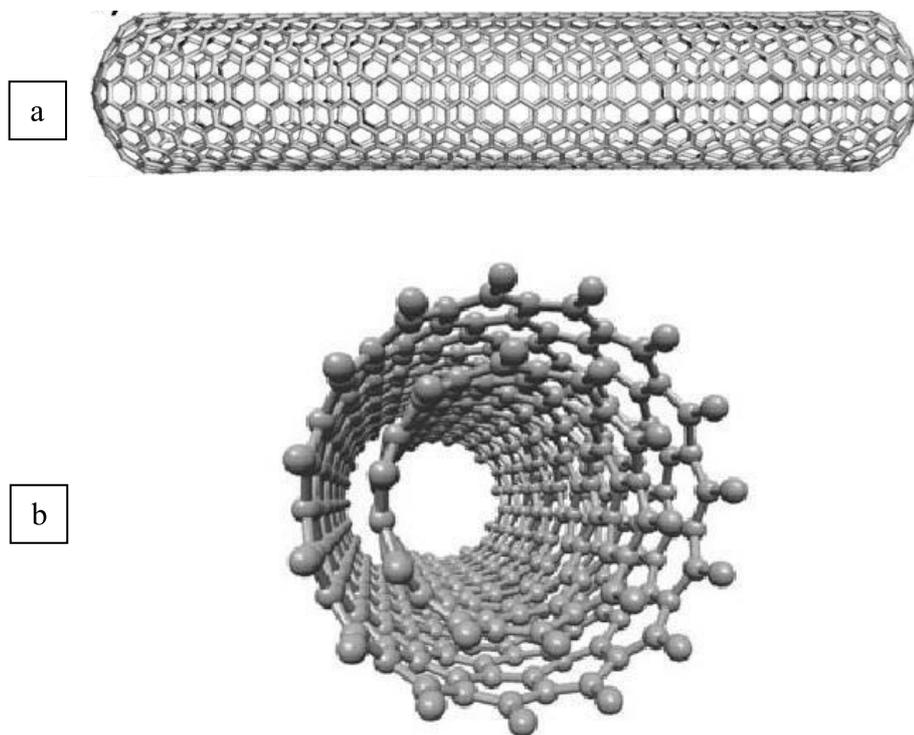


FIGURA 2 - a) Modelo molecular de um nanotubo de parede única e b) de parede múltipla (adaptado de TERRONES, 2003).

Antes da primeira síntese e detecção dos fulerenos de menor cadeia C_{60} e C_{70} , era geralmente aceito que essas cadeias esféricas de moléculas eram instáveis. Entretanto, alguns cientistas russos, dentre os quais, D.A.Bochvar e E.G.Gal'pern, já haviam demonstrado em 1973 que o C_{60} na fase gasosa era estável. Um esquema do fulereno pode ser visto na FIG. 3:

² Fulerenos sólidos podem ser isolantes, semicondutores, condutores ou até semicondutores, dependendo da dopagem em sua estrutura oca. São extremamente estáveis, suportando, por exemplo, pressões hidrostáticas acima de 20 GPa.

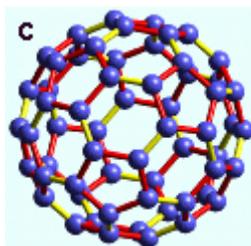


FIGURA 3 - Representação de uma molécula C_{60} (Romero, 2002).

Em 1985, Kroto *et al.*, encontraram estranhos resultados no espectro de massa de amostras de carbono evaporado³. Com isso os fulerenos foram descobertos e sua estabilidade na fase gasosa foi comprovada. A busca então por outras formas de fulereno começou, culminando em 1991 por Iijima e colaboradores, na descoberta dos nanotubos de carbono, que desde então têm sido pesquisados em todo o mundo (KROTO *et al.*, 1985).

Os nanotubos de carbono são considerados como a forma quase que unidimensional de fulerenos (DAENEM, 2003). Devido a essa sua estrutura única, e também suas propriedades químicas, térmicas, ópticas, eletrônicas e mecânicas, o interesse no estudo dessas suas propriedades fundamentais e sua posterior exploração através de uma larga gama de aplicações só fez crescer (JORIO *et al.*, 2008).

Nanotubos de paredes múltiplas podem ser considerados como um conjunto de nanotubos de parede única concêntricos com diferentes diâmetros. Como o comprimento e diâmetro destas estruturas diferem muito daquelas de nanotubos de carbono de parede simples, suas propriedades também são muito distintas.

Os nanotubos de carbono possuem uma razão entre comprimento e diâmetro muito alta (razão de aspecto), característica que o faz ser, como um todo, muito flexível, apesar de sua alta rigidez. Segundo KANG (2006), os SWCNTs são encontrados comercialmente com diâmetros entre 0,3 e 2 nm com comprimentos que vão até 50 μm , dependendo do método de fabricação.

³ Variando as condições de vaporização do carbono, através do tempo de pulso (retardo), do laser usado no processo, os autores observaram uma distribuição de massa não antes observada para esse átomo, onde havia uma aglomeração de moléculas dominante com a quantidade de 60 átomos de carbono.

Existem várias maneiras de se “enxergar” um CNT. A teoria mais usada é correlação entre um nanotubo e uma folha de grafeno, apresentada na FIG. 4. O corpo cilíndrico do nanotubo é visto como uma folha de grafeno enrolada para formar um nanotubo. Assim como o nanotubo, a folha de grafeno é composta por anéis hexagonais formados por 6 átomos de carbono (FIG. 5). Esta estrutura é repetida periodicamente formando uma ligação de cada átomo com três átomos vizinhos através de ligações covalentes.

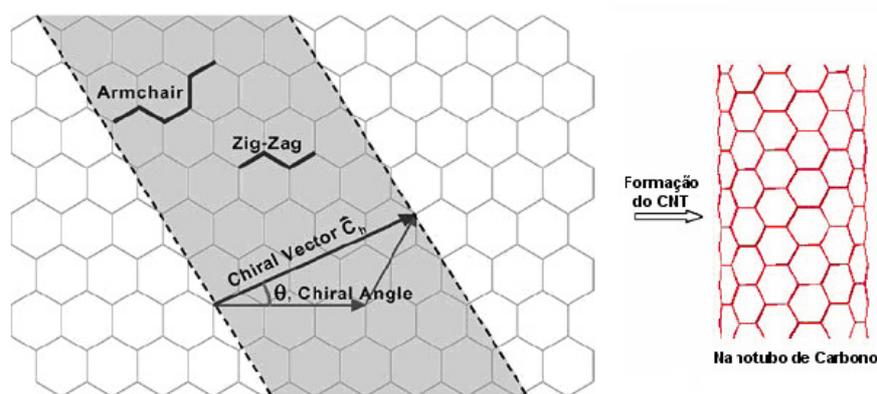


FIGURA 4 – Folha de grafite e formação do CNT. Adaptado de Kalamkarov (2006) e Li e Chou (2003)

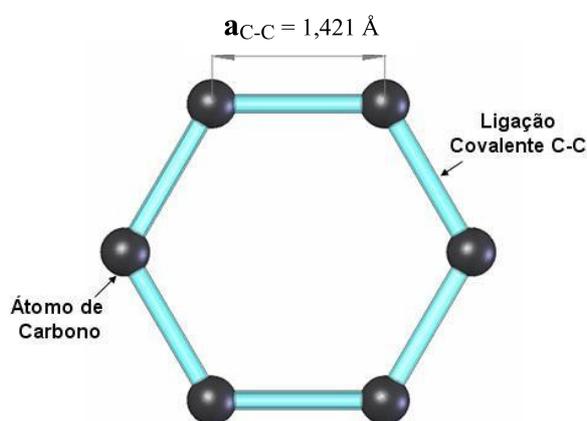


FIGURA 5 – Distância entre dois átomos de carbono do anel em hexágono.

Observa-se na FIG. 6 que o diâmetro do CNT depende diretamente do tamanho da folha de grafeno e da direção que a folha é enrolada. Desta maneira, são definidos três tipos de CNTs: *Armchair*, *Zigzag* e *Chiral*. O vetor \vec{C}_h e o ângulo θ definem o tipo do nanotubo. Com a definição dos índices de translação (n , m) e os

vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 definidos na malha de hexágonos da folha de grafite (FIG. 6), obtêm-se \vec{C}_h . O ângulo θ é o ângulo entre o vetor \vec{C}_h e a direção de *zigzag*.

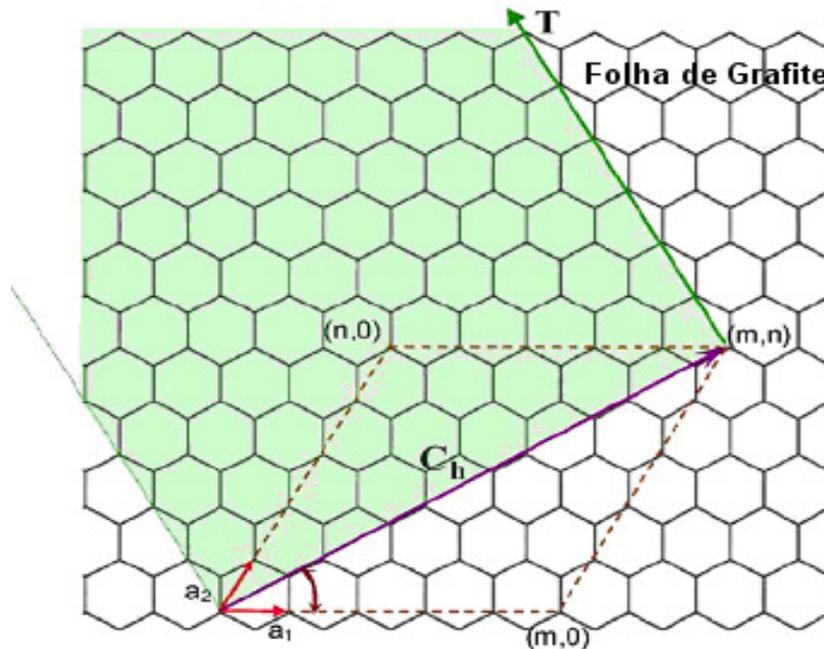


FIGURA 6 – Folha de grafite. Adaptado de Kalamkarov (2006)

Com as direções dadas por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e os índices de translação (n, m) , obtêm-se o vetor \vec{C}_h . O vetor \vec{T} , perpendicular a \vec{C}_h , é a direção axial do nanotubo. Desse modo, assim como apresentado na FIG. 6, o vetor \vec{C}_h será o perímetro do nanotubo.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1.1)$$

Os CNTs são geralmente indicados pelos índices (n, m) . Para os ângulos θ de 0 e 30° os nanotubos do tipo *zigzag* e *armchair* são definidos, respectivamente. Esses dois casos são casos limites, uma vez que um ângulo maior do que 30° leva a uma estrutura repetida. Em termos do vetor \vec{C}_h , os nanotubos tipo *armchair* são da forma (n, n) , enquanto os *zigzag* são da forma $(n, 0)$. Para um ângulo entre 0 e 30° , os nanotubos

tipo *chiral*, que são da forma (n, m) para $n \neq m$, são formados, como descrito na Tabela 1. A FIG. 7 apresenta um exemplo dos três tipos de CNTs que podem ser formados.

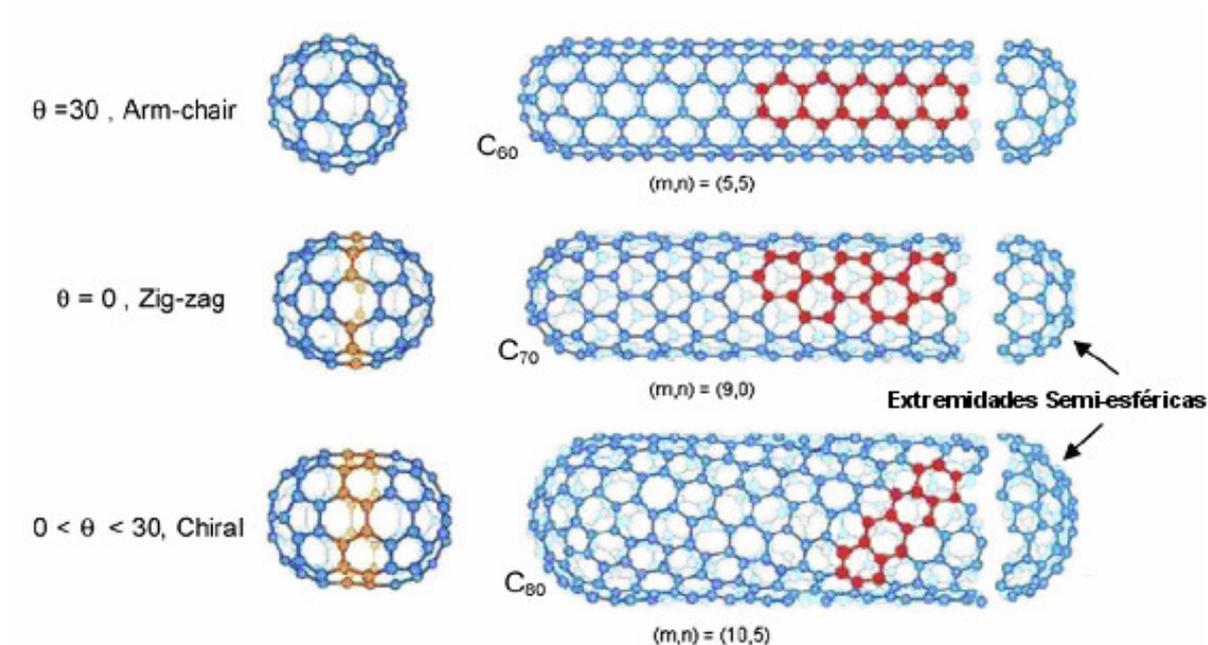


FIGURA 7 – Nanotubos *Armchair*, *Zigzag* e *Chiral*. Adaptado de Dresselhaus (1995)

As relações geométricas podem ser obtidas com a distância entre os átomos de carbono a_{C-C} (FIG. 5) e os índices n e m . Essas relações levam à definição do perímetro, diâmetro e ângulo de hélice. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e Saito (1995) apresentam uma lista completa com várias outras relações geométricas, algumas dessas relações são apresentadas na TAB. 1.

TABELA 1 – Relações Geométricas em um CNT

Símbolo	Nome	Fórmula	Valor
a_{C-C}	Distância carbono-carbono	-	1,421 Å
a	Comprimento do vetor unitário	$\sqrt{3}a_{C-C}$	2,46 Å
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Vetores unitários	$\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right)a, \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)a$	(x,y)
\vec{C}_h	Vetor CHIRAL	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$	$0 \leq m \leq n$
L	Circunferência do CNT	$L = \vec{C}_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	
d_t	Diâmetro do CNT	$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}a$	
θ	Ângulo de CHIRAL	$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$ $\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$	$0 \leq \theta \leq 30^\circ$

Nas extremidades dos nanotubos, os padrões são formados não só por anéis em forma de hexágonos, mas também de pentágonos e heptágonos. Estes padrões formam uma estrutura semiesférica que muitas vezes são negligenciadas na definição e ilustração dos nanotubos, pois a grande razão entre comprimento e diâmetro faz com que as extremidades desempenhem pouca influência nas propriedades dos CNTs.

Existem diferentes métodos de fabricação e purificação, com o intuito de produzir CNTs livres de defeitos e impurezas (item 3.1.2), porém, é possível que esses defeitos possam atribuir aos nanotubos propriedades diferenciadas. A FIG. 8 apresenta alguns tipos de “defeitos” que poderiam resultar em propriedades interessantes⁴: um nanotubo em forma de “Y” (a) e a uma transição de diâmetros através da presença de

⁴ Por exemplo, a transição do nanotubo metálico a semiconductor.

anéis em pentágono e heptágono (b). A FIG. 9 apresenta imagens de nanotubos com extremidades cônicas (a) e com uma mudança de diâmetro (b).

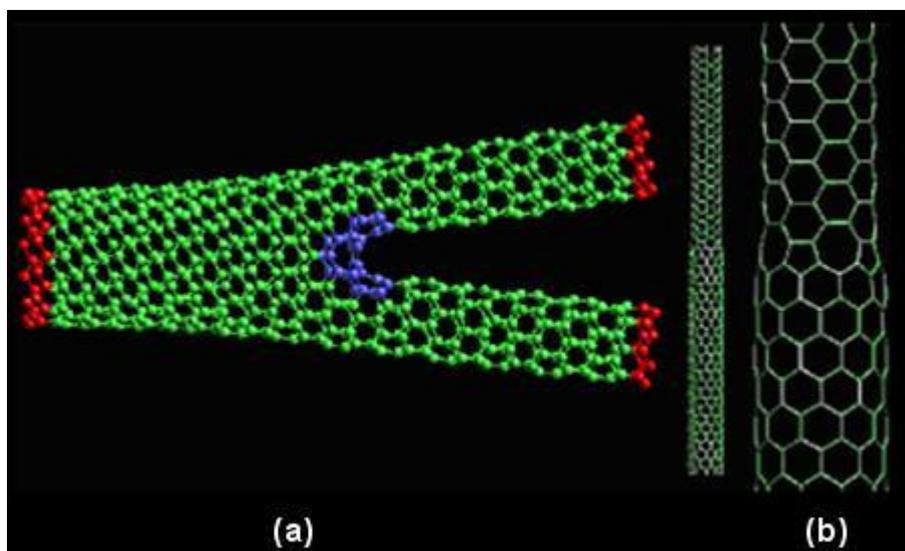


FIGURA 8 – Defeitos em CNTs: (a) braço em Y e (b) mudança de diâmetro com a presença de anéis em pentágono. Adaptado de Veld (2003).

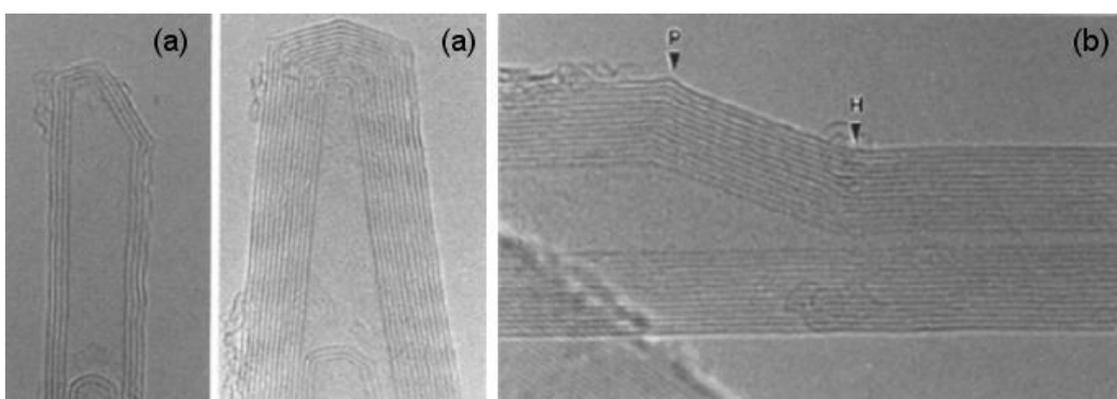


FIGURA 9 – Defeitos em CNTs. (a) extremidade em cone e (b) mudança de diâmetro com a presença de anéis em pentágono (ponto P) e heptágono (ponto H). Adaptado de Veld (2003)

Uma síntese dos três tipos de nanotubos (FIG. 7), definidos em função de seus índices e ângulo de hélice é apresentada na TAB. 2.

TABELA 2 – Tipos de CNTs baseados nos índices (n, m) . Adaptado de Kalamkarov (2006)

Tipo	Índices (n, m)	Ângulo θ	Diâmetro do CNT
<i>Armchair</i>	(n, n)	30°	$\frac{a \cdot n \cdot \sqrt{3}}{\pi}$
<i>Zigzag</i>	$(n, 0)$	0°	$\frac{a \cdot n}{\pi}$
<i>Chiral</i>	$(n, m); n \neq m \neq 0$	$0 \leq \theta \leq 30^\circ$	$\frac{a \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$

3.1.2 Métodos de Fabricação e Purificação

A quantidade e a qualidade de amostras de nanotubos de carbono dependem fundamentalmente da escolha da técnica de síntese. Para a produção de SWCNTs são usadas principalmente as técnicas de descarga de arco-elétrico (GUAN *et al.*, 2007; FARHATA *et al.*, 2001) e ablação a laser (LIU *et al.*, 2009). Já para a síntese de MWNTs em larga escala são usadas técnicas como deposição química da fase vapor (CVD) (NISHIDE, 2003) e PECVD⁵ (BELL *et al.*, 2006).

3.1.2.1 Descarga à Arco Elétrico

O método de descarga de arco baseia-se na vaporização do grafite mediante uma descarga pelo arco elétrico gerado entre dois eletrodos em uma atmosfera inerte de hélio ou argônio. Esses eletrodos são mantidos a uma distância controlada (de 1 a 2 mm) para que a corrente elétrica passe de um eletrodo a outro de forma a gerar um plasma entre eles. O gradiente de temperatura pode atingir valores de 4000°C , excedendo a sublimação do carbono; a partir daí, inicia-se a transferência de material carbônico do eletrodo positivo (anodo) para o negativo (catodo) e, como consequência,

⁵ Deposição química por fase vapor induzida por plasma.

ocorre o desgaste do primeiro. Quando é usado eletrodo de grafite puro (sem catalisador), normalmente obtém-se uma amostra enriquecida de fulerenos (C_{60} e C_{70}), carbono amorfo e MWCNTs, entretanto os SWCNTs são produzidos usualmente quando os eletrodos são dopados com metais de transição tais como Fe, Co, Ni, Y e Mo (JOSELEVIVH, 2008). Na FIG. 10 é apresentado um diagrama esquemático do aparato utilizado na formação de nanotubos de carbono utilizando esse método.

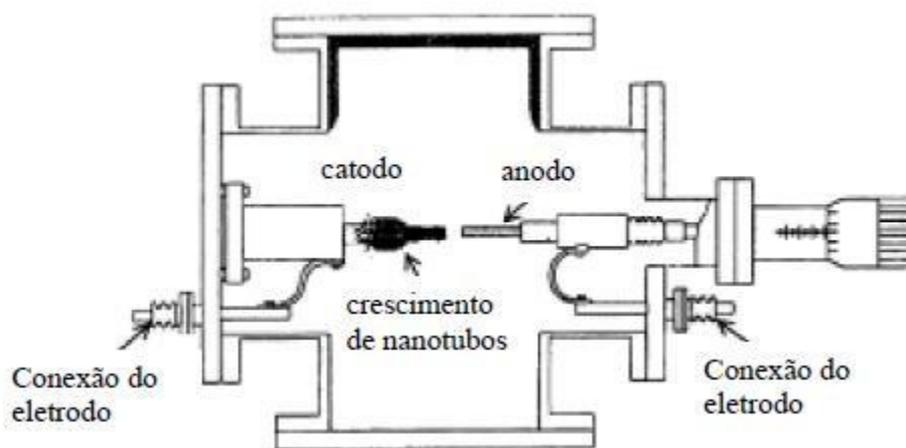


FIGURA 10 – Diagrama esquemático do aparato para crescimento de nanotubos de carbono por descarga em arco. (THOSTENSON *et al.*, 2001, adaptado).

3.1.2.2 Ablação à Laser

O método de ablação a laser (esquematizado na FIG. 11) é similar à descarga de arco, entretanto aqui o material carbônico é vaporizado da superfície de um bastão sólido de grafite em fluxo de hélio ou argônio. Esta técnica foi a primeira utilizada para a síntese de fulerenos (KROTO, 1985). Os MWCNTs são produzidos quando o grafite puro é submetido à ablação, enquanto que SWCNTs são formados quando uma pequena quantidade de metal de transição como Co, Ni, Y, Fe ou uma combinação deles é misturada ao grafite (GUO, 1995). Essa técnica foi a primeira a produzir CNTs de alta qualidade estrutural e grande quantidade (de 1 a 10g), como demonstrado por Smalley e colaboradores (70-90% de pureza) em relação aos feitos por

arco. Entretanto, como a técnica exige uma montagem experimental sofisticada, ela não é interessante para a produção comercial em larga escala (JOSELEVICH, 2008).

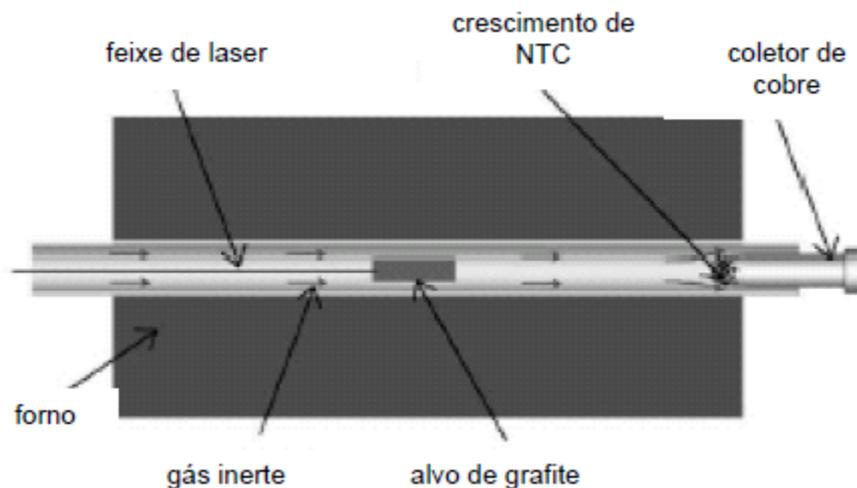


FIGURA 11– Representação esquemática do método de ablação a laser. (THOSTENSON *et al.*, 2001, adaptado).

3.1.2.3 Deposição Química de Vapor

O método de CVD consiste na formação de carbono sólido a partir da decomposição térmica de um gás ou de uma substância volátil contendo átomos de carbono, sob atmosfera inerte e assistida por metais de transição, tais como Ni, Fe, Co, entre outros (LEE, 1999; LI, 1997; YOON, 2001). Como fontes de carbono são usados hidrocarbonetos gasosos como metano, etileno, acetileno entre outras (IVANOV, 1994). Nesse método, faz-se necessário o uso de catalisadores de dimensões nanométricas que podem ser: (a) formados *in situ*, via decomposição de precursores (sais metálicos: cloreto de ferro, nitrato e cobalto entre outros); (b) suportados em matrizes cerâmicas porosas como sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), magnésia (MgO_2) dentre outras; (c) depositados em substratos como *wafers* de Si oxidado (Si/SiO_2), quartzo e safira. Além de catalisar a quebra das moléculas precursoras do carbono, as nanopartículas metálicas servem de sítios para a nucleação dos nanotubos de carbono.

Esse método de síntese tem recebido especial atenção em relação a outras técnicas por ser um método barato, de alto rendimento e baixa produção de carbono amorfo. Outra vantagem deste método é a possibilidade de produzir CNTs em grandes quantidades, bem como de diferentes arranjos de CNTs em substratos: nanotubos isolados, orientados verticalmente, suspensos em pilares ou formando arquiteturas organizadas (JOSELEVICH, 2008). A principal desvantagem do CVD é que, como as temperaturas de crescimento são baixas, os nanotubos produzidos apresentam maior quantidade de defeitos estruturais. Além disso, muitas vezes os nanotubos produzidos por este método são parcialmente preenchidos pelos metais catalisadores, os quais são às vezes impossíveis de serem retirados sem a destruição do tubo. Um esquema para esse método está exposto na FIG. 12, a seguir.

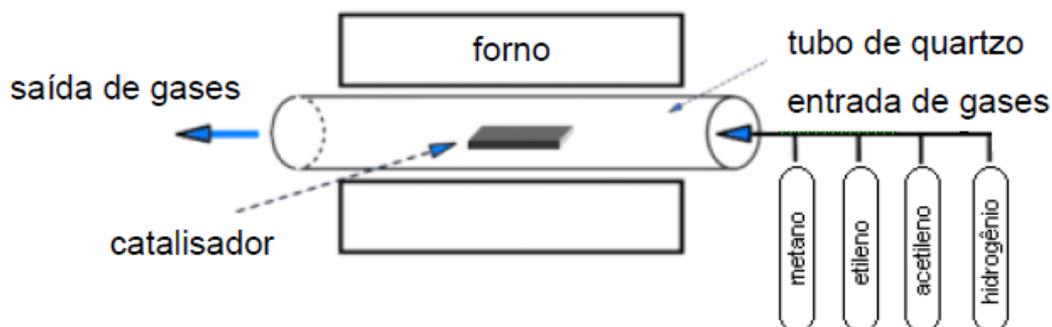


FIGURA 12 – Diagrama esquemático do processo CVD (THOSTENSON *et al.*, 2001, adaptado).

3.1.2.4 Purificação e produção em larga escala

Um grande problema da aplicação de nanotubos de carbono em larga escala é o desenvolvimento de uma metodologia de fabricação economicamente viável e com baixo grau de impurezas. As impurezas mais recorrentes são a presença de folhas de grafite, átomos de carbono amorfo, catalisadores e pequenos Fullerenos. As técnicas de tornar os CNTs livres de defeitos estão sendo desenvolvidas e melhoradas da mesma forma em que as técnicas de fabricação avançam.

As principais técnicas de purificação são a oxidação, o tratamento ácido, uma técnica parecida com a têmpera (ou enrijecimento), filtragem, separação magnética, entre várias outras. Cada técnica tem sua vantagem e tipo de impureza para qual ela é mais eficiente. Deste modo, geralmente a purificação é feita com dois ou mais métodos, a fim de garantir CNTs de maior qualidade (VELD, 2003).

A capacidade de produção em larga escala é crucial para que os CNTs venham a desempenhar um papel ainda mais importante no futuro da nanotecnologia. A TAB. 3 apresenta as potencialidades, desvantagens e vantagens de cada processo de fabricação, assim como a faixa de CNTs que pode ser produzida.

TABELA 3 – Métodos de fabricação de CNTs. Adaptado de Veld (2003).

	Descarga à Arco Elétrico	Vaporização à Laser	CVD
Referência	Ebbesen e Ajavan, NEC, Japão. 1992	Smalley, Universidade de Rice. 1995	Endo, Universidade de Shinshu, Japão.
Grau de Pureza	30 a 90%	Até 70%	20 a 100%
SWCNT	Nanotubos curtos em uma faixa de diâmetros de $0,6$ a $1,4nm$.	Grupos de nanotubos de 5 a $20\mu m$, contendo SWCNTs de 1 a $2nm$.	Nanotubos longos em uma faixa de diâmetros de $0,6$ a $4nm$.
MWCNT	Nanotubos curtos em uma faixa de diâmetro interno de 1 a $3nm$ e externo de aproximadamente $10nm$.	Apesar de ser possível a síntese, o custo inviabiliza a produção de MWCNTs por este método.	Nanotubos longos com diâmetro interno a partir de $10nm$ e externo até $240nm$.
Vantagens	Fácil produção de ambos tipos de CNT e com poucos defeitos. MWCNTs produzidos sem catalisador tem preço relativamente baixo. A síntese em ambiente aberto é possível.	Bom controle de diâmetro de SWCNTs e poucos defeitos. Produto da reação é bastante puro.	Processo simples e método mais fácil para produção em massa. CNTs com grande comprimento. Bom controle de diâmetro de SWNT e boa pureza.
Desvantagens	Nanotubos pouco compridos em tamanhos e direções aleatórios. É necessária muita purificação dos CNTs	Método de produção muito caro devido ao alto consumo de energia e alto custo dos equipamentos	Nanotubos são geralmente MWCNTs e com muitos defeitos.

3.1.3 Propriedades Físicas dos Nanotubos de Carbono

A estrutura singular dos CNTs confere a este material propriedades únicas. Uma vez que a ligação covalente $C=C$ do grafite é a ligação mais forte na natureza, os CNTs são considerados como as fibras de mais alta rigidez axial. Em um nanotubo, existem basicamente 3 tipos de forças entre os átomos que interferem em algum nível em suas propriedades elásticas. Elas são as formas atômicas fundamentais das ligações tipo π e σ , e a força de *van der Waals*.

Ao “enrolar” a folha de grafeno para formar a estrutura do CNT, a energia total do nanotubo é aumentada pela energia de deformação associada com a curvatura do nanotubo, portanto, a energia de deformação é cada vez maior à medida que o diâmetro do nanotubo diminui. Tal fato explica a menor estabilidade para diâmetros pequenos de CNTs. Em materiais semelhantes à folha de grafeno e aos nanotubos, ligações covalentes do tipo sp^2 formam principalmente o esqueleto de ligações σ da grelha de ligações carbono-carbono. Segundo Saito (1998) esse é o motivo pelo qual a resistência na direção do eixo do nanotubo pode ser considerada como uma casca fina, podendo assim se aplicar a teoria da elasticidade.

Acredita-se que os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) possuam muitas das propriedades mecânicas das fibras de carbono. Mais ainda, possuam outras propriedades importantes quanto a sua flexibilidade, capacidade de absorver distorções por torção e se alongar. Deve-se ainda somar a capacidade de suportar esforços de compressão sem a ocorrência de fratura. Enquanto as fibras de carbono se rompem facilmente com esforços de compressão, os CNTs formam uma estrutura em forma de laços quando submetida a tais esforços e ainda retorna a sua forma original quando esses esforços são retirados (LAU, 2002).

Algumas das propriedades de MWCNTs não podem ser explicadas ou entendidas através dos mesmos mecanismos dos SWCNTs. Entre as camadas de nanotubos que formam os MWCNTs existe uma fraca interação (ligação de *van der Waals*) que ajuda a formar uma estrutura empilhada, onde as posições dos átomos nas camadas internas determinam as posições dos átomos nas camadas externas.

3.1.3.1 Propriedades Mecânicas

As características atômicas dos Nanotubos de Carbono conferem a este tipo de material extraordinárias propriedades mecânicas, assim como dito anteriormente, porém existe uma grande dificuldade em obtê-las. A escala nanométrica torna difícil aferir essas propriedades, que são usualmente medidas, experimentalmente, com o uso de um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) e microscópio de força atômica (AFM). A FIG. 13 apresenta uma imagem de dois nanotubos obtida por um AFM.

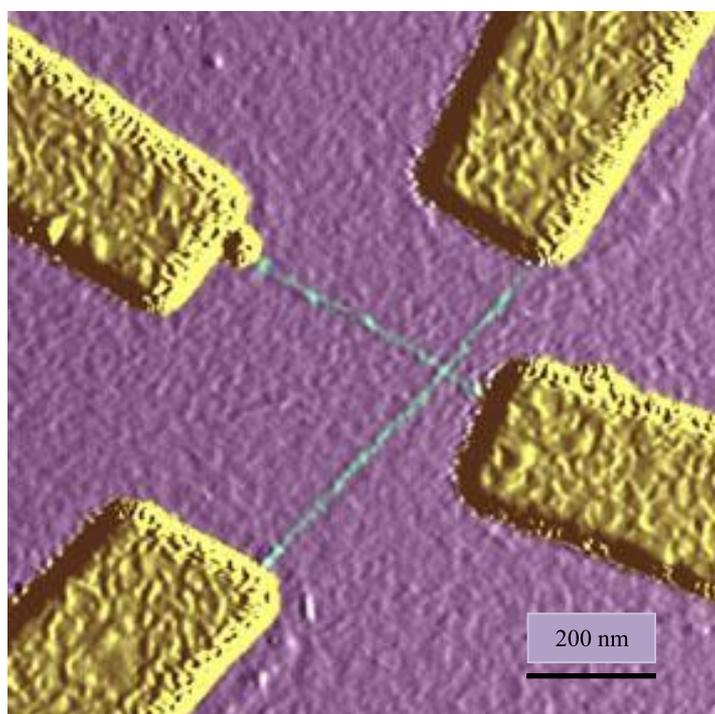


FIGURA 13 – Imagem de um AFM de dois CNTs posicionados perpendicularmente (LAU, 2002).

Muitos são os enfoques utilizados para análise e previsão das propriedades dos CNTs. Segundo SAITO (1998) esses estudos teóricos podem ser com uma abordagem de modelagem atômica como a Dinâmica Molecular (MD), *Tight-binding Molecular Dynamics* (TBMD ou TB) e *Density Functional Theory* (DFT). Esses métodos podem em princípio calcular qualquer modelo atômico, porém, os modelos se limitam a um pequeno número de moléculas e átomos e ainda são confinados a estudos em um pequeno tempo, com fenômenos que vão de pico a nanosegundos.

Uma segunda abordagem teórica seria através da mecânica clássica. Esses métodos utilizam basicamente a modelagem dos nanotubos com a teoria de casca (YAKOBSON, 1996), onde o nanotubo é tratado como um material contínuo, e com a teoria de barras e vigas, onde elementos de tração, compressão, torção e flexão simulam as interações atômicas (LI e CHOU, 2003). Esses métodos são geralmente associados a uma das teorias de modelagem atômica. Baseados nos esforços unitários⁶ e nas equações de conservação de energia é possível determinar a rigidez das nanoestruturas. Este método é conhecido como mecânica molecular (Ávila e Lacerda, 2008). A vantagem desta segunda abordagem seria o pequeno tempo computacional para os cálculos e simulações, porém, os cálculos sempre são dependentes do potencial e da modelagem atômica no qual ele está baseado. Em todos os casos o estudo experimental nunca foi descartado.

Treacy (1996) mediu experimentalmente a vibração térmica dos CNTs e concluiu que o módulo de elasticidade E para SWCNTs seria de $0,9$ a $1,9$ TPa. Com o uso de um MET, KRISHMAN (1998), no entanto, obteve para SWCNTs valores de E que variaram de $0,9$ a $1,7$ TPa, os resultados foram de $1,3 \pm 0,4$ TPa. Esses dois estudos mostraram certa dependência do módulo de elasticidade com o tipo e diâmetro do nanotubo. HERNANDEZ (1998) em seu estudo também revelou tal dependência com um valor médio de $1,24$ TPa. LU (1997) chegou a um valor de $0,97$ TPa, independente do tipo e diâmetro, resultados semelhantes aos obtidos por POPOV (2000) cujo valor de E foi próximo a $1,0$ TPa. Para o módulo de elasticidade dos MWCNTs, vários estudos mostraram que existe uma considerável diferença entre os valores quando comparados com SWCNTs. Natsuki (2004) chegou em valores de $0,8$ a $1,6$ TPa, diferentemente do valor $1,28 \pm 0,59$ TPa encontrado por Wong (1997) através de AFM. Essa diferença de valores é decorrente da interação entre os nanotubos, ou seja, a atração de *Van der Waals* teria influência no módulo de elasticidade dos MWCNTs.

Assim como para o módulo de elasticidade, o módulo de cisalhamento G , também foi medido. Segundo Lau (2004), o valor de G para MWCNTs seria de $0,4 \pm 0,05$ TPa. Lu (1997) obteve um valor para G próximo de $0,5$ TPa para SWCNTs e, assim como Popov (2000), concluiu que o módulo de cisalhamento dos CNTs são

⁶ De acordo com Ávila *et al.* (2011), em mecânica existem apenas 3 carregamentos básicos: torção, flexão e carregamento axial.

próximos ao da folha de grafeno para grandes diâmetros e para pequenos diâmetros não só o valor é menor, mas como há uma dependência quanto ao tipo do nanotubo.

Sabe-se que o coeficiente de Poisson ν para todos os tipos de nanotubos é sempre positivo, ou seja, uma elongação no sentido axial do nanotubo resulta em uma redução do diâmetro. Segundo Salvetat-Delmotte (2002) ν varia de 0,12 a 0,16 para os nanotubos do tipo *armchair* e entre 0,18 e 0,19 para os outros tipos. Yakobson (1996) relatou valores de $\nu=0,19$, valor semelhante ao de Salvetat-Delmotte (2002), porém Lu (1997) e Hernandez (1998) obtiveram valores relativamente maiores de ν , de 0,26 e 0,28, respectivamente. Além dos valores de rigidez dos nanotubos é preciso também conhecer os valores de resistência mecânica.

Yu (2000) com o uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) conseguiu medir a tensão de ruptura σ_{rup} da camada externa de MWCNTs. Os resultados variaram entre 11 e 63 GPa e foram correspondentes a uma deformação axial ε máxima de 0,12. Estes valores são amplamente aceitos na literatura e geralmente são usados para comparação e validação de resultados teóricos. Neste mesmo estudo, Yu avaliou o módulo de elasticidade de MWCNTs como sendo de 0,27 GPa a 0,95 GPa. Usando simulações de MD, Yakobson (1997) chegou a valores diferentes para a tensão de ruptura e deformação máxima. As simulações mostram uma grande deformação elástica, de até 0,3 e uma tensão de ruptura de 300 GPa, valores independentes do tipo do nanotubo. É possível perceber a grande variação nos valores encontrados, tanto de maneira teórica, por simulações ou por procedimentos experimentais. A Tabela 4 apresenta a variação de valores geralmente encontrados na literatura. Outra variável apresentada na TAB. 4 é a espessura da parede do nanotubo (t – *thickness*) que é considerada em alguns estudos teóricos e até experimentais. Pode-se concluir que a espessura influi diretamente nos cálculos das propriedades mecânicas dos nanotubos.

TABELA 4 - Relações Geométricas em um CNT.

Propriedade	Faixa de valores	Valor mais usado	Referências
$t [nm]$	0,066 – 0,69	0,34	TSERPES e PAPANIKOS (2005)
$E [TPa]$	0,27 – 5.50	$\approx 1,0$	_(1)
$G [TPa]$	0,20 – 0,50	$\approx ,5$	_(1)
$\nu [-]$	0,12 – 0,28	-	_(1)
$\sigma_{rup} [GPa]$	11 - 300	$11 < \sigma_{rup} < 63$	_(1)
$\varepsilon [mm/mm]$	0,12 – 0,30	$\varepsilon > 0,10$	_(1)

(1) Referências no corpo do texto

3.1.3.2 Outras Propriedades

Uma qualidade excepcional dos CNTs é o fato desse material combinar diferentes propriedades singulares. No campo das propriedades elétricas, os nanotubos podem assumir a condição de metálicos ou semicondutores, o que os torna uma opção interessante para aplicações em microeletrônica, tornando possível combinar aplicações estruturais e eletrônicas.

Elétricamente os nanotubos de carbono de parede simples possuem comportamento balístico⁷ semelhante ao grafeno, enquanto que os de parede múltipla possuem comportamento entre o metal e semi-condutor devido ao seu número de camadas e dimensões, geralmente possuem pequeno diâmetro e quiralidade (MATOS, 2011; DAENEM,2003). Independentemente do tipo e diâmetro, Kang *et al.*, 2006 previram que a condutância de SWCNTs seria de $2G_0^8$, onde $G_0 = 1 / (12,9 \text{ K}\Omega)$. Os autores mostraram que arranjos de SWCNTs na forma de cordas (*ropes*) de SWCNTs possuem uma resistividade entre $10 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ e $4 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ à temperatura de 300K . Observaram ainda que um nanotubo pode transportar a maior densidade de corrente dos materiais conhecidos pelo homem, $109\text{A}/\text{cm}^2$, valor muito superior ao valor do cobre. Todos esses valores servem de motivação para vários estudos nesta área.

A reatividade química dos nanotubos de carbono, de parede simples e múltipla, é comparativamente como a da folha de grafeno, incrementada pela curvatura

⁷ Transportam elétrons com extrema eficiência devido a sua baixíssima resistência elétrica.

⁸ Condutância quântica.

da superfície dos túbulos. A reatividade dos nanotubos de carbono está diretamente relacionada com as incompatibilidades do orbital π causada por sua curvatura aumentada. Portanto, uma distinção entre a reatividade química entre a parede lateral e as extremidades semiesféricas dos nanotubos se faz necessária. Pela mesma razão, um nanotubo de menor diâmetro possibilita um ganho de sua reatividade. Verifica-se também ser possível a modificação química das ligações químicas covalentes dos túbulos, das paredes ou das tampas, com mudanças de suas propriedades químicas, como por exemplo, controlar a solubilidade dos nanotubos em diferentes solventes (NIYOGI, 2002).

A variação de metálico para semicondutor ocorre através dos índices (n, m) , portanto têm-se que as propriedades eletrônicas dos CNTs são extremamente dependentes do diâmetro e tipo. A FIG. 14 apresenta um esquema dessa variação. É possível perceber que, de maneira geral, em 2/3 dos casos, os SWCNTs são semicondutores, e nos outros 1/3 eles se comportam como metálicos. Observa-se pela figura que, por exemplo, uma estrutura de nanotubos da forma *zig-zag* é feita enrolando a folha ao longo da direção horizontal, já uma estrutura da forma *armchair* é feita segundo um ângulo de 30° .

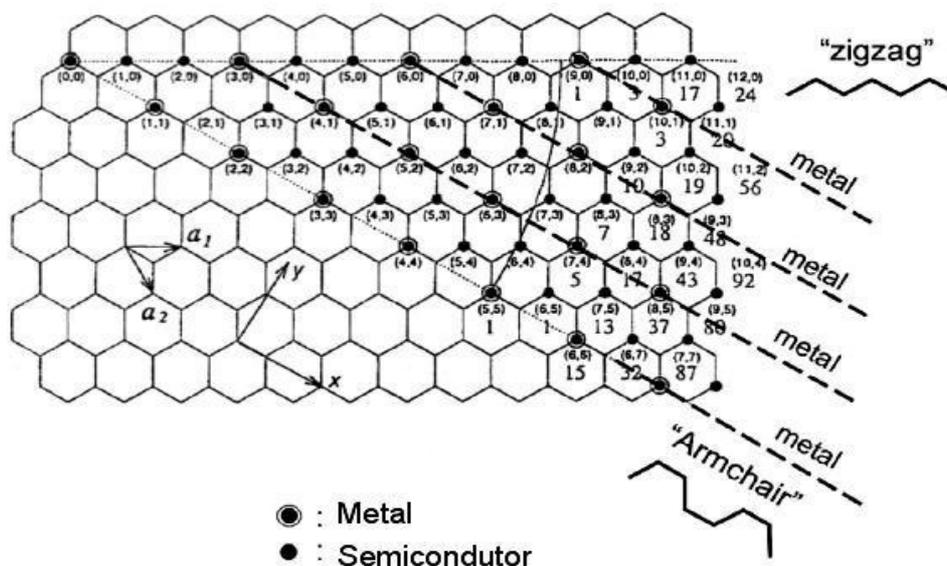


FIGURA 14 – Folha de grafeno e a indicação de metálico ou semicondutor de acordo com os índices (n, m) . Adaptado de Lau (2002)

Quanto às propriedades térmicas, os nanotubos apresentam-se estáveis até $2800^{\circ}C$ no vácuo e possuem condutividade térmica maior que a do diamante, com valores que variam, segundo KANG (2006) de $1750W/mK$ a $5800W/mK$.

3.1.4 Aplicações

Desde a descoberta dos CNTs, um grande esforço tem sido feito por cientistas e engenheiros para melhor entender os fenômenos que ocorrem no uso e aplicação dos nanotubos. Suas propriedades (item 3.1.3) se tornam ainda mais interessantes quando usadas em conjunto uma com as outras. Segundo Kang (2006), ao contrário de outros materiais similares, os CNTs combinam alta resistência mecânica com altas condutividades térmica e elétrica, podendo desenvolver um papel estrutural e funcional simultaneamente.

3.1.4.1 Aplicações em Materiais Compósitos

As tecnologias modernas exigem materiais com combinações diferentes de propriedades que não são alcançadas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais. Dessa necessidade por propriedades não convencionais que surgiram os materiais compósitos. Esse tipo de material tem aplicação em especial, nas indústrias aeronáutica, subaquáticas e de transporte, ou, em geral, em áreas que expõem os materiais a condições extremas. Os engenheiros da indústria aeronáutica, por exemplo, têm buscado cada vez mais materiais estruturais de baixa densidade, resistentes, rígidos, que apresentem resistência à abrasão e ao impacto e que ao mesmo tempo não sejam facilmente corroídos.

Segundo Callister (2002) um compósito consiste de um material que apresenta várias fases e que é obtido de maneira artificial. As fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e devem apresentar uma separação por uma interface distinta. De maneira geral, os metais, polímeros e as cerâmicas são combinados para a obtenção do compósito, que apresenta 2 fases, a *matriz* (contínua e que envolve a

segunda fase) e a *fase dispersa*. As propriedades das duas fases, assim como a geometria (forma, orientação, distribuição) e as quantidades relativas (porcentagens volumétricas ou mássicas), definem as propriedades dos compósitos. Um estudo detalhado dos compósitos: definição, tipologia e propriedades será detalhado nos dois capítulos seguintes.

As propriedades mecânicas dos CNTs fazem com que o seu uso como partícula ou fibra para reforço de materiais compósitos seja muito promissor (POPOV, 2000). Quando comparado com a fibra de carbono, os CNTs tem uma relação entre resistência na direção axial e peso até 4 vezes maior, isso aliado a uma deformação máxima superior a 10%, valor maior do que para a maioria dos materiais (IIJIMA, 1991).

Uma grande dificuldade na aplicação dos CNTs em materiais compósitos é alta tensão de cisalhamento entre a superfície externa dos nanotubos e a matriz do compósito quando o material é submetido a esforços mecânicos. Isso ocorre pela alta rigidez dos nanotubos, que faz com que o deslocamento de um ponto do nanotubo e de um ponto análogo da matriz seja muito diferente, causando assim uma alta tensão entre os dois. Um outro problema encontrado por pesquisadores é um fenômeno que ocorre devido ao encolhimento da matriz do compósito (LAU, 2004; LU, 1997). Ao encolher, a matriz causa altas tensões compressivas nos CNTs que, por ser uma estrutura com alta razão de aspecto, leva à flambagem⁹ e a má adesão dos nanotubos à matriz (FIG. 15).

⁹ Deformação lateral devido ao esforço compressivo.

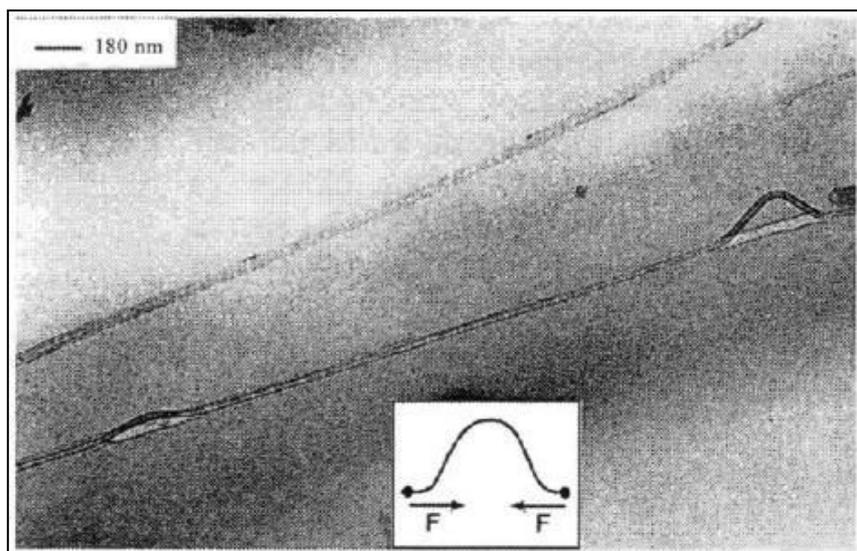


FIGURA 15 – Flambagem de MWCNTs devido ao encolhimento da matriz. Adaptado de Lau (2002)

Apesar dos problemas encontrados até o momento, já se sabe que o uso de pequenas quantidades de CNTs (1% do peso da matriz polimérica) possibilita o aumento do módulo de elasticidade em até 42%, e da tensão de ruptura por volta de 25%. Esses valores, obtidos por Lau (2002), indicam bons resultados e confirmam uma aplicação promissora dos nanotubos como reforço para tais materiais. Lau (2002) e Quian (2000) ainda obtiveram bons resultados ao alinhar CNTs em uma posição perpendicular às trincas, mostrando que a presença dos nanotubos pode também retardar o crescimento das mesmas.

Zhu (2006) reportou o uso de CNTs como reforço em compósitos à base de fibra de vidro submetidos a um carregamento transversal. Com uma quantidade de 0,015% do peso de nanotubos, posicionados de maneira aleatória foi alcançado um aumento máximo de 45% na resistência de cisalhamento do compósito. Conforme ilustrado na FIG. 16, usando compósitos à base de epóxi com diferentes quantidades e tipos de CNTs, Gojny (2005) reportou pouca mudança dos valores de módulo de elasticidade para a maioria dos compósitos, porém, para resistência a fratura, foram obtidos valores 43% maiores. Um resultado muito semelhante foi apresentado por Fiedler (2005), que reportou um aumento de 45% para a resistência a fratura com a adição de 0.3% de MWCNTs de parede dupla. A forma que os nanotubos beneficiam a resistência à fratura dos nanocompósitos pode ser melhor entendida quando se analisa a maneira de seu rompimento nas matrizes poliméricas.

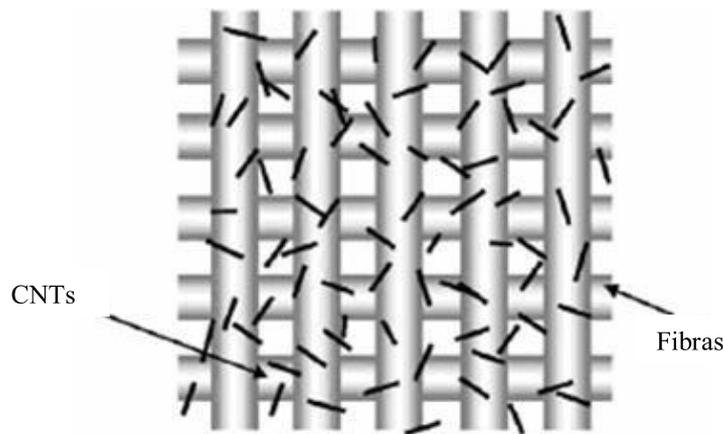


FIGURA 16 – Dispersão aleatória dos CNTs em compósito de fibra de vidro. Adaptado de Zhu (2006)

Existem várias maneiras de ocorrer o rompimento entre o nanotubo de carbono e matriz do compósito, como apresentado na FIG. 17 (para MWCNTs): (a) rompimento da interface CNT/matriz em um dos lados devido à má adesão; (b) colapso do CNT; (c) ruptura do SWCNT externo do MWCNT e; (d) Rompimento na parte cilíndrica do nanotubo devido à deformação radial, aumentando a tensão na interface matriz/CNT. Os estudos nesta área se concentram cada vez no estudo do mecanismo de transferência de cargas na interface entre matriz e nanotubos e na melhora da adesão CNTs/matriz (ZU, 2006). Espera-se também que o alinhamento dos nanotubos na matriz venha a melhorar as propriedades do compósito, porém, devido à escala nanométrica, é muito difícil fazer com que esse alinhamento ocorra.

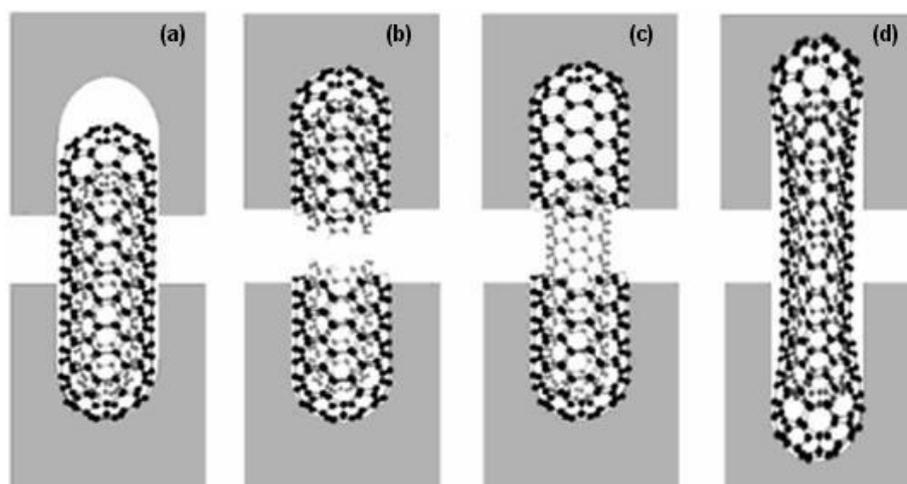


FIGURA 17 – Tipos de rompimento entre o nanotubo e a matriz. Adaptado de Zhu (2006)

3.1.4.2 Outras Aplicações

Assim como as aplicações em materiais compósitos são bastante promissoras, os nanotubos de carbono têm grande aplicabilidade em outras áreas. A versatilidade deste material é tão grande que várias áreas da ciência e indústria estudam os CNTs e muitos avanços na aplicação dos nanotubos já foram feitos. Segundo Veld (2003) é esperado que um material a base de CNTs possam futuramente substituir o silício que é usado em chips de computadores, tornando a capacidade dos chips ainda maior com um tamanho ainda menor.

Na Universidade do Texas, nos Estados Unidos, cientistas conseguiram fazer com que CNTs transmitissem impulsos elétricos a neurônios de ratos. Um avanço dessa técnica poderia significar uma real solução para os problemas neurológicos em seres humanos, podendo substituir nervos danificados nos olhos ou até mesmo na espinha. Usando um grupo de CNTs como um anodo, Avouris (1999) demonstrou o uso dos nanotubos como um eletrodo de escala nanométrica. Tal grupo, formado por MWCNTs, oxidou a superfície de uma placa de silicone apresentada na FIG. 18.

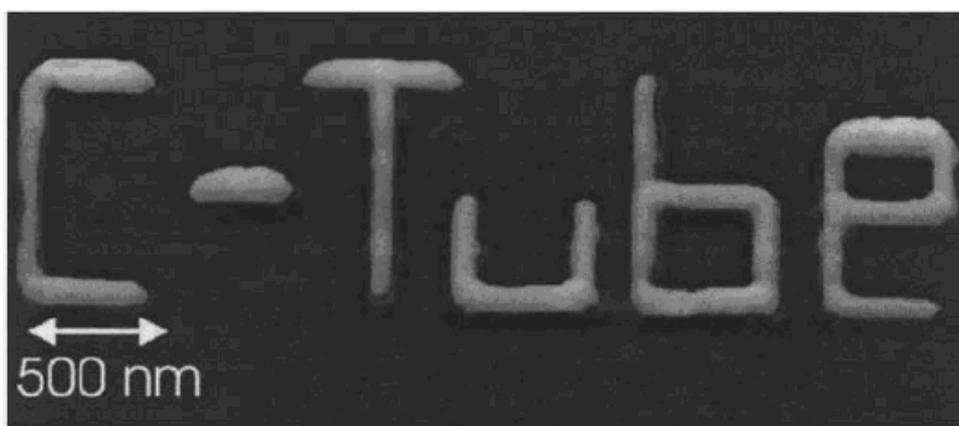


FIGURA 18 – O uso de CNTs como uma ferramenta de fabricação nanométrica. Adaptado de Avouris (1999)

Uma aplicação eficiente dos nanotubos foi reportada por Matsumoto (2004). Um eletrodo de platina com CNT foi comparado a um eletrodo de platina com *carbono negro depositado* (CB) vendido comercialmente. Com uma quantidade de nanotubos de

3,8% a 12% de massa de nanotubos, foi possível fabricar eletrodos com densidade de corrente até 4 vezes maiores do que a densidade de corrente do eletrodo comercialmente vendido.

Aplicações como elemento base em baterias e outros componentes eletroquímicos são uma consequência direta da excelente condutividade elétrica, térmica e da alta área superficial resultante da sua geometria. Os mesmos motivos, aliados com a capacidade de se combinarem com vários tipos de elementos, os fazem aplicáveis como catalisadores, ou ainda filtros de ar e água, capazes de bloquear partículas em escalas nanométricas.

Os CNTs têm sido aplicados em inúmeras áreas, sempre explorando alguma das propriedades especiais, ou uma combinação delas. A condutividade elétrica e a tendência natural de se formar em grupos ou filamentos fazem dos nanotubos uma aplicação em potencial como fibras aplicadas a plásticos para fazer com que se tornem condutores. E, pelos mesmos motivos, os nanotubos têm apresentado aplicações desde junções e conectores elétricos a interruptores nanométricos. Com a mesma tecnologia, seria possível produzir até mesmo cabos de tensão para transmissão de energia elétrica. Um campo chamado de eletrônica molecular tem sido amplamente estudado para a aplicação de CNTs. A alta condutividade térmica e elétrica dos nanotubos pode tornar possível a construção de componentes eletrônicos menores e mais potentes, uma vez que um fator limitante nesta área é a temperatura que esses componentes podem alcançar (VELD, 2003).

Foi reportado por diversos autores, como Cumings (2000) e Chen (2005), a possibilidade do uso de CNTs, principalmente de MWCNTs, na fabricação de um tipo de rolamento em escala nanométrica. Foi reportado que, ao se adicionar MWCNTs tratados especialmente para esta aplicação, a diferentes lubrificantes, o desgaste e o coeficiente de atrito diminuem consideravelmente. Chen (2005) conseguiu valores para o coeficiente de atrito até 10% menor com uma concentração de 0,45% de nanotubos no lubrificante, e um desgaste de 30% a 40% menor para esta mesma concentração. Os testes foram feitos em uma bancada de desgaste do tipo pino-prato rotativa.

A flexibilidade dos CNTs possibilita o seu uso como instrumento em escala nanométrica. Como os nanotubos são condutores, eles podem ser usados em pontas de microscópios AFM. Um esquema de tal uso é apresentado por Veld (2003), na FIG. 19. As vantagens seriam uma resolução melhor e também maior durabilidade, uma vez que os impactos são bem absorvidos pelos CNTs.

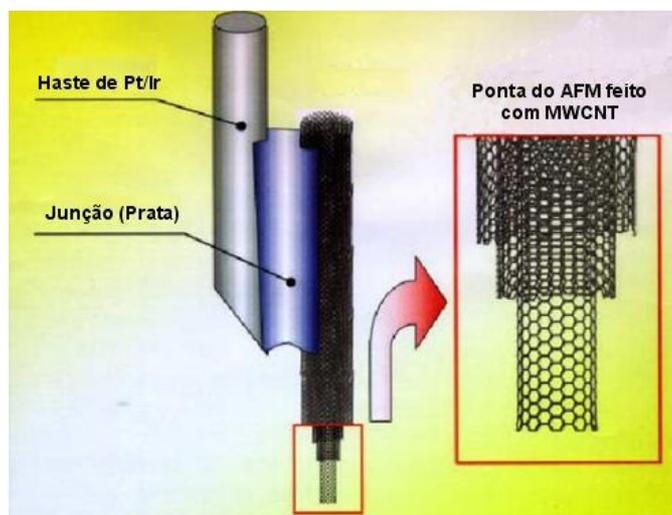


FIGURA 19 – Esquema da ponta de MWCNT de um AFM. Adaptado de Veld (2003)

Devido a sua geometria nanométrica e propriedades, os CNTs poderiam ainda ser usados como uma espécie de tesoura ou instrumento qualquer para manusear partículas e moléculas. O inconveniente no desenvolvimento destas aplicações são grandes vibrações que ocorrem nos nanotubos, que poderiam ser evitadas a partir do momento em que CNTs mais curtos possam ser fabricados com controle adequado.

No campo da biotecnologia, vários estudos mostraram propriedades promissoras para a aplicação de CNTs. Mattson (2000) mostrou o aumento do crescimento de neurônios quando em substratos a base de nanotubos. Zanello (2006) investigou a aplicabilidade dos CNTs como um material biocompatível que ajudaria na reintegração de ossos quebrados, reafirmando a possibilidade aplicações em próteses de órgãos e tecidos em seres humanos e animais.

A geometria cilíndrica e oca dos nanotubos e os diâmetros em escalas nanométrica fazem com que seja possível, em teoria, armazenar líquidos ou gases em

seu interior através do efeito da capilaridade. Segundo Veld (2003), os estudos nessa área tem se concentrado cada vez mais no armazenamento de hidrogênio para aplicações em células de combustível.

São inúmeras as aplicações dos CNTs em vários campos de indústria e ciência. Alguns produtos já estão disponíveis a um preço relativamente alto, mas, com o passar do tempo e o avanço do conhecimento nesta área, várias outras aplicações serão descobertas, desenvolvidas e transformadas em produtos disponíveis para uso da sociedade. É esperado que os nanotubos venham a produzir uma classe de materiais e dispositivos revolucionários a um preço acessível.

3.1.5 Nanotubos de Carbono em Nanotecnologia

As áreas de interesse de aplicação de nanotubos de carbono, vão de química, física, ciência e engenharia dos materiais até engenharia elétrica e eletrônica. Um dos maiores desafios atualmente é produzir nanotubos uniformes e com um índice de pureza alto e ainda fazê-lo a um baixo custo. Os métodos de produção e purificação dos CNTs descritos no item 3.1.2 são conduzidos a temperaturas muito elevadas, de até 2000°C, o que torna os processos extremamente caros e difíceis de controlar.

Diferentes empresas fabricam e comercializam SWCNTs, MWCNTs, e ainda as nanofibras de carbono (CNFs), que são um conjunto de nanotubos agrupados em forma de filamentos (FIG. 20). Segundo Kang (2006), o custo de um SWCNTs purificado varia de 990 dólares por grama e de cerca de 100 dólares para MWCNTs (esse tipo de nanotubo requer um menor controle durante o processo de fabricação, o que o torna financeiramente mais viável). Quanto aos filamentos de CNTs ou simplesmente CNF, seu preço no mercado é cerca 100 dólares por libra (aproximadamente 220 dólares por quilograma), valor bem menor e que, possivelmente, poderá viabilizar uma aplicação em materiais compósitos, por exemplo.

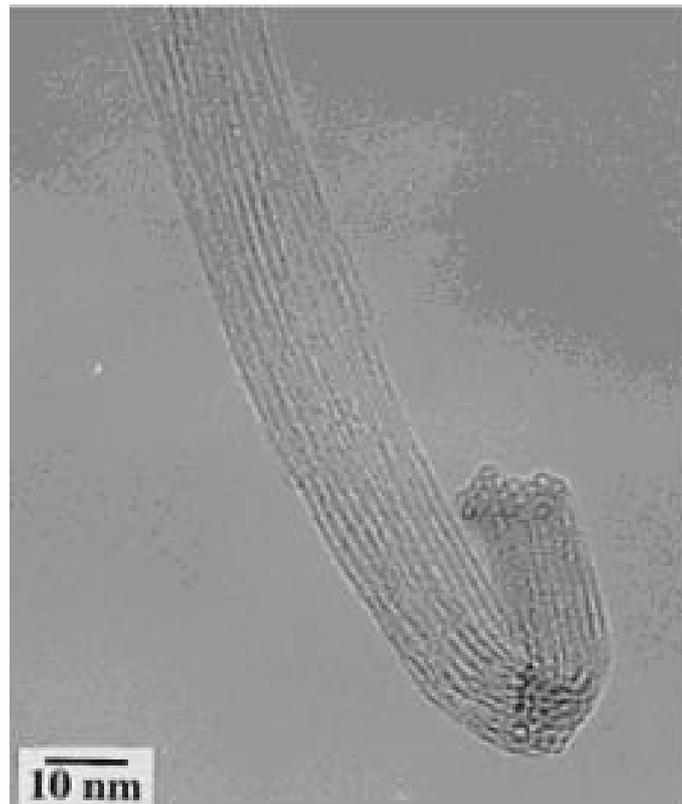


FIGURA 20 – Grupo CNTs gerados pelo método da vaporização a laser. Adaptado de Veld (2003).

As propriedades dos nanotubos são de fato extraordinárias. Porém, grandes estudos sobre seu comportamento e produção ainda devem ser realizados para que o uso desse material se transforme em algo concreto e, assim, que os benefícios da descoberta e dos estudos sobre os nanotubos de carbono possam ser usufruídos por diferentes áreas da ciência e engenharia e por consequência, da sociedade.

3.2 Compósitos

3.2.1 Definição e características

Um compósito é uma estrutura constituída de um sistema de duas ou mais fases em escala macroscópica, cujo desempenho mecânico desse sistema e suas propriedades, são superiores a dos seus constituintes individuais. (DANIEL e ISHAI, 1994). Uma dessas fases geralmente é descontínua, mais rígida e forte, chamada reforço que geralmente é incorporado na forma de fibras, partículas ou flocos. Enquanto que a fase menos rígida, menos resistente e contínua é denominada matriz. Em alguns casos devido à interação química ou outros processos, pode ocorrer a existência de uma outra fase chamada interface, que se forma entre o reforço e a matriz. (DANIEL e ISHAI, 1994; KAW, 2006).

Segundo Mendonça (2005) os constituintes desse compósito aparecem sempre em escala macroscópica, o que o diferencia de outros materiais combinados (em que a combinação dos constituintes ocorre em escala atômica, como por exemplo, as ligas metálicas de ferro e manganês). Ainda segundo Mendonça (2005) e Jones (1999), o conceito de material compósito possibilita se criar um novo material, melhorando características que se deseja sobressair no produto final em detrimento daquelas que se deseja minorar unicamente por meio da combinação de seus componentes. Aspectos importantes do material podem então serem manipulados como os listados a seguir:

- Aparência estética;
- Dureza;
- Ductilidade;
- Força;
- Isolamento ou condutividade térmica, elétrica ou acústica;
- Capacidade de trabalho a alta e baixa temperaturas;
- Resistência estática e a fadiga;
- Rigidez;
- Resistência à corrosão;
- Resistência à abrasão;
- Redução de peso;

Obviamente as propriedades do compósito derivam das propriedades de seus constituintes, da geometria em que foi feito e das distribuições das fases, além da fração de reforço que foi utilizada em sua elaboração, em volume ou peso. Outro aspecto importante que deve ser considerado é a distribuição do reforço que influencia diretamente na homogeneidade e uniformidade do compósito obtido. Quanto mais não uniforme for o compósito em relação à distribuição da fase do reforço utilizada, mais heterogêneo ele será e, portanto maior será a probabilidade de falha nas áreas menos reforçadas. E finalmente a geometria e orientação desse reforço afeta diretamente a anisotropia do sistema. (DANIEL e ISHAI, 1994). As fases do compósito apresentam diferentes funções de acordo com o tipo de aplicação que se deseja para o material. A interface, embora seja pequena em tamanho quando comparada com a matriz e o reforço, pode desempenhar um papel importante no controle dos mecanismos de falha, tenacidade à fratura e comportamento da tensão sob deformação do material.

3.2.2 Classificação dos compósitos

Dependendo do número de seus constituintes ou fases, um material compósito pode ser denominado de fase simples (ou monolítico), bifásico (ou de duas fases), e multifase. As diferentes fases da estrutura de um compósito possuem propriedades físicas e mecânicas distintas e características dimensionais muito maiores do que aquelas de suas moléculas ou grãos (DANIEL e ISHAI, 1994).

Os compósitos são classificados pela geometria do reforço utilizado: partículas, flocos ou fibras, como se pode observar na FIG. 21, ou pelo tipo da matriz: polímero, metal, cerâmica ou carbono (KAW, 2006).

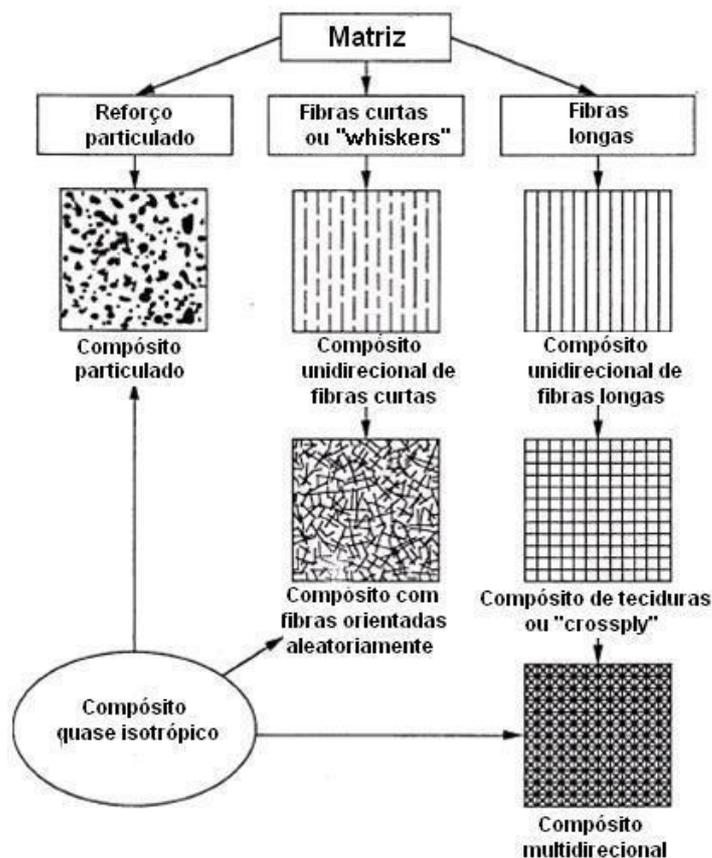


FIGURA 21– Tipos de compósitos baseados na forma do reforço. (DANIEL e ISHAI, 1994, adaptado).

3.2.3 Classificação dos compósitos quanto ao reforço utilizado

3.2.3.1 Compósitos reforçados por fibras

No caso de se desejar obter um compósito de baixo ou médio desempenho, então o reforço geralmente é utilizado de pequenas fibras ou partículas, fornecendo alguma rigidez, mas somente reforço local do material. Essas fibras podem ser contínuas, de tamanho variando de curtas (aproximadamente de 5 mm) até longas (cerca de 25 mm) de comprimento. Em relação a sua disposição podem ser paralelas, unidirecionais, bidirecionais, em forma de tecidura, ou terem distribuição aleatória (com fibras contínuas ou picotadas), como ilustrado pela FIG. 22 (MENDONÇA, 2005). Por outro lado a matriz é o principal suporte de carga do material e a responsável principal por estabelecer as propriedades desse material (DANIEL e ISHAI, 1994).

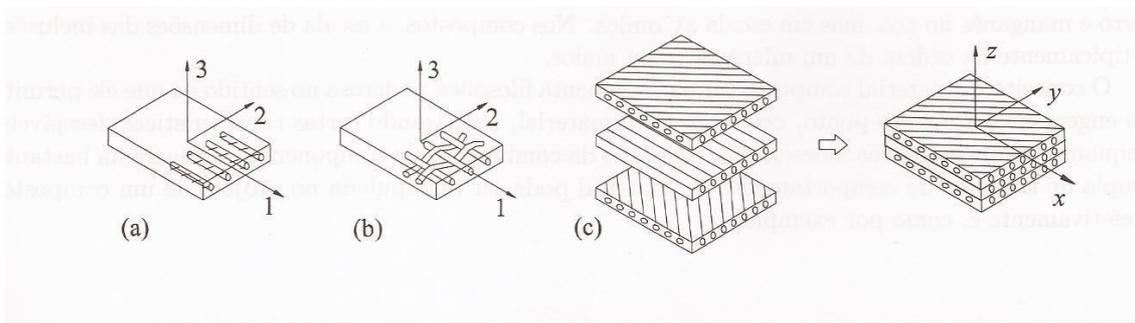


FIGURA 22 – Tipos de lâminas: a) fibras unidirecionais, b) fibras em forma de tecido, c) lâminas com fibras tecidas em direções variadas (Mendonça, 2005 – adaptado).

As fibras são geralmente anisotrópicas e pode-se citar como exemplos carbono e aramidas. Já como exemplos de matrizes encontram-se resinas epóxi, metais como alumínio e cerâmicas como silicato de cálcio-alumínio. Compósitos de fibras contínuas geralmente possuem uma das seguintes matrizes: polímero, metal, cerâmica ou carbono (KAW, 2006).

Quando se deseja obter um compósito estrutural de alto desempenho utiliza-se um reforço de fibras contínuas. Esse reforço que será o constituinte principal das propriedades desse material obtido, determinando sua rigidez e força nas direções dessas fibras, enquanto que a matriz atuará como proteção e suporte, transferindo a tensão que o material for submetido de uma fibra à outra (DANIEL e ISHAI, 1994).

Outra razão para o uso de fibras como reforço, segundo Mendonça (2005), seria o incremento que um material adquire em sua resistência e rigidez quando utilizado na forma de fibra. Esse incremento é de algumas ordens de grandeza maior do que se o material estivesse em bloco. Exemplificando: um vidro comum como o da janela apresenta valores de resistência a ruptura em torno de 0,7 GPa, mas se estiver na forma de fibra esse valor passa a ser entre 3,5 a 4,6 GPa, dependendo do tipo da fibra. A seguir, na TAB. 5, são demonstradas as vantagens e desvantagens de alguns tipos de fibras utilizados em compósitos.

TABELA 5 – Tipos de fibras. Adaptado de MENDONÇA (2005).

	Fibra de vidro	Fibra de carbono	Fibras de kevlar
Vantagens	Baixo custo em relação às demais fibras; alta relação resistência/densidade (a resistência específica).	Maior rigidez quando comparada a fibra de vidro; maior resistência a altas temperaturas, quando o vidro tende a se fundir; densidade inferior, cerca de 68% da do vidro.	Excepcionais características de resistência e de rigidez, mas não frágl como as demais
Desvantagens	Baixa relação módulo de elasticidade/densidade (a rigidez específica); baixa resistência à abrasão, o que reduz a resistência à ruptura; adesão pobre as resinas, especialmente em presença de umidade.	custo bem maior do que a fibra de vidro; maior dificuldade de produção.	Baixa resistência à compressão; alto custo.

3.2.3.2 Compósitos reforçados por partículas

Compósitos reforçados por partículas (particulados) são geralmente constituídos por partículas imersas em matrizes como polímeros, ligas e cerâmicas. Como essas partículas são adicionadas de forma aleatória, esses compósitos podem ser considerados como quase homogêneos em uma escala maior que o tamanho da partícula introduzida; e seu espaçamento também pode ser considerado quase isotrópico (DANIEL E ISHAI, 1999). Adicionalmente essas partículas não possuem uma dimensão predominante quando comparadas com as fibras, por exemplo, então elas não aumentam consideravelmente a resistência da matriz. No caso de presença de partículas muito rígidas em uma matriz frágl, elas podem inclusive reduzir a resistência do compósito como um todo devido à concentração de tensões no material da matriz adjacente (MENDONÇA, 2005).

Os compósitos particulados apresentam como principais vantagens: resistência melhorada, condutividade ou isolamento térmico e elétrico, redução de custos, melhoria da usinabilidade, aumento de temperatura de operação e também resistência à oxidação. Os exemplos típicos desses compósitos incluem a utilização de partículas de alumínio em borracha, partículas de carboneto de silício em alumínio e de cascalho, areia e cimento na preparação de concreto (KAW, 2006; MENDONÇA, 2005).

3.2.3.3 Compósitos reforçados por flocos

Compósitos reforçados por flocos envolvem reforços planos nas matrizes. Flocos típicos utilizados são de vidro, mica, alumínio e de prata (FIG. 23). Esse tipo de compósito oferece vantagens como maior resistência e baixo custo. No entanto, os flocos não podem ser facilmente orientados e também existem escassos materiais disponíveis para uso (KAW, 2006).

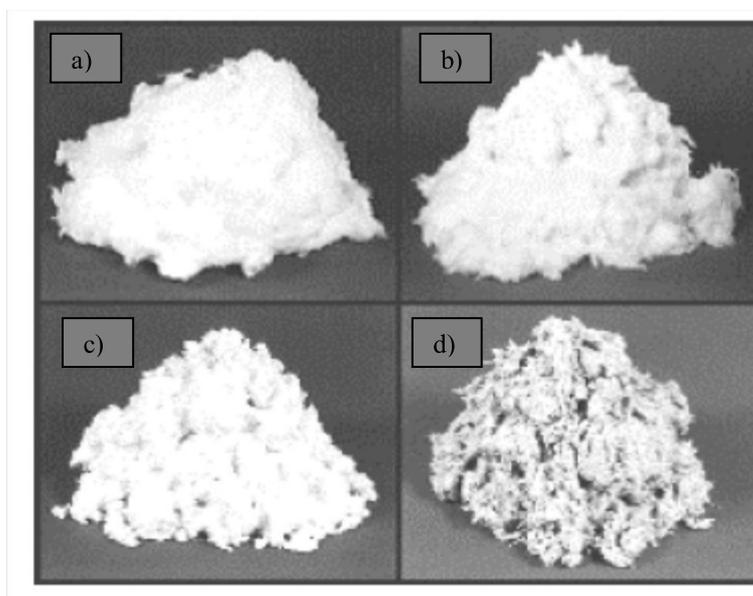


FIGURA 23–Flocos de sílica (a e b) e de alumina (c e d) (RISOTHERM DO BRASIL).¹⁰

¹⁰ <http://www.risotherm.com.br>

Os compósitos avançados mais comuns são aqueles de matriz polimérica, consistindo de um polímero (por exemplo, epóxi ou poliéster) reforçado por fibras finas de pequeno diâmetro (grafite, aramidas, boro). No caso do compósito formado por grafite e epóxi tem-se um material resultante cinco vezes mais resistente que o aço, considerando a mesma base peso por peso. Esse tipo de compósito é mais comum em razão de seu baixo custo, alta resistência e princípios simples de fabricação (KAW, 2006).

3.2.4 Classificação dos compósitos quanto a matriz utilizada

De acordo com MENDONÇA (2005), fibras apenas não são capazes de suportar estados multiaxiais de tensões, suportando apenas tensões em sua direção axial (conforme FIG. 24, onde podemos verificar um feixe de fibras que está submetido a solicitações transversal e cisalhante). Por esse motivo, a integridade do compósito obtido dependerá principalmente do desempenho de uma matriz que reúna adequadamente as fibras e transmita as tensões. Consequentemente, derivarão daí diversos modos de falha de um composto fibroso, estando relacionados diretamente a resistência e a falha da matriz. Outra característica importante da matriz em um composto é a forma de proteção das fibras contra ataques químicos ou danos provenientes do manuseio ou desgaste pelo seu uso.

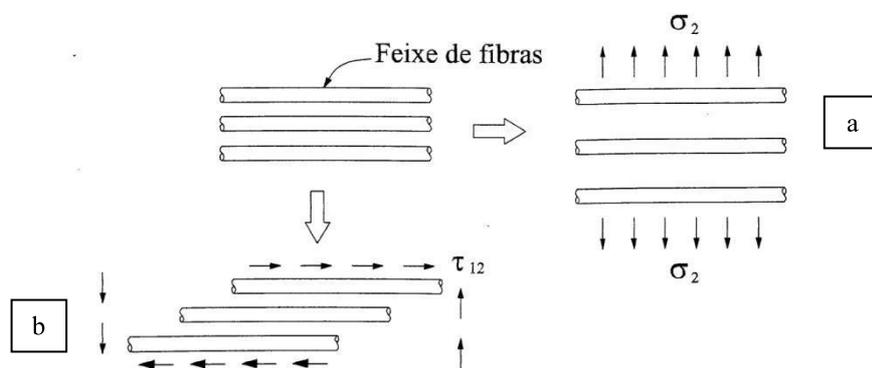


FIGURA 24 – Vista expandida de um feixe de fibras paralelas sob ação de solicitações transversais (a) e cisalhantes (b). (Mendonça, 2005 – adaptado).

Na fabricação de compostos reforçados, três tipos principais de matrizes são utilizadas:

- Matrizes metálicas;
- Matrizes cerâmicas;
- Matrizes de resina plástica, também denominadas matrizes poliméricas.

As matrizes metálicas podem ser constituídas de metais ou ligas de alumínio, magnésio, titânio ou cobre. Os compósitos de matrizes com cerâmica utilizam: carboneto de silício, óxido de alumínio, vitrocerâmica ou nitrito de silício. As matrizes poliméricas incluem termoestáticos (epóxi, poliamida ou poliéster), termoplásticos (poli-éter, cetonas e polisulfona), resinas reforçadas com vidro, carbono (grafite), aramida (Kevlar). Estas são usadas principalmente em aplicações em temperaturas relativamente baixas (DANIEL e ISHAI, 1994).

Os compósitos mais avançados e mais estudados na atualidade são os compósitos de base polimérica, devido ao baixo custo, alta resistência mecânica e à facilidade de manufatura (CALLISTER, 2002). De acordo com Strong (2008), cerca de 90% dos compósitos produzidos na atualidade possuem polímeros como elemento de matriz. A TAB. 6 elenca algumas vantagens e desvantagens dessas matrizes poliméricas.

TABELA 6 – Vantagens e desvantagens dos polímeros em relação aos metais e outros materiais.

Adaptado de Mendonça (2005) e Callister (2002).

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> ● Facilidade de fabricação ● Baixo peso ● Resistência a ataques químicos ● Isolamento térmico e elétrico ● Aparência decorativa ● Amortecimento mecânico, usado para absorção de energia. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Baixa resistência ● Rigidez inferior a dos metais, cerâmicos e madeira. ● Mais frágil que muitos metais e madeira ● Dureza baixa ● Temperatura máxima de serviço baixa ● Mais inflamáveis que os metais

Os polímeros podem apresentar-se na forma de moléculas sem ramificações (polímeros lineares) ou com ramificações. As cadeias podem ser independentes ou podem estar ligadas entre si, formando reticulados tridimensionais ou ligações cruzadas. Conforme se observa na FIG. 25. (MENDONÇA, 2005; JONES, 1999).

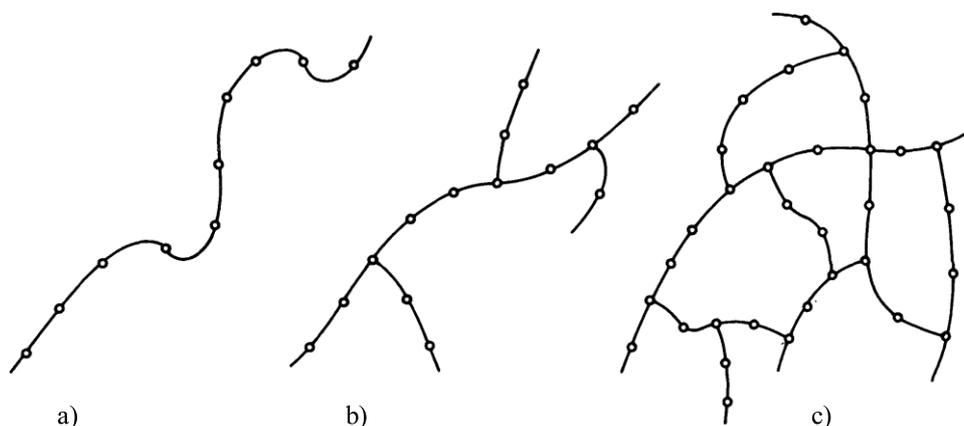


FIGURA 25 – Tipos de cadeias poliméricas. a) Lineares, b) ramificadas (*branched*), e c) com ligações cruzadas (*cross-linked*). Adaptado de Jones (1999).

Quanto a sua estrutura e seu comportamento de refusibilidade, existe uma classificação desses polímeros em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros que, quando aquecidos, amolecem ou se fundem. Possuem fortes ligações intramoleculares, mas fracas interações intermoleculares. Ao serem aquecidos há um enfraquecimento dessas ligações, que possibilita a movimentação relativa das moléculas e posterior deformação. Quando ocorre o resfriamento, as forças de ligação são restabelecidas, solidificando-o novamente. Ressalta-se que essa reversibilidade é parcial, a cada ciclo desse processo ocorre um decréscimo parcial das propriedades mecânicas desse material. Alguns tipos principais de termoplásticos são: polietileno, náilon, celuloses, poliestirenos, polifluorcarbonos, policarbonato, fenóis e acrílicos (MENDONÇA, 2005).

Já os polímeros termofixos, recebem esse nome devido ao seu comportamento distinto dos termoplásticos. Ao se enrijecerem esses polímeros não podem ser amolecidos ou fundidos pelo calor. Se forem aquecidos acima de determinada temperatura limite, eles se decompõem (esse fato ocorre devido à polimerização desse material em dois estágios. O primeiro estágio que ocorre

previamente no âmbito do fabricante do produto e resulta em um material intermediário, formado por cadeias lineares ou ramificadas, já o segundo estágio polimerização ocorre durante o processo de moldagem de um produto na fabricação de uma peça – essa etapa ocorre sob ação de calor, de um agente de cura que acelera o processo ou de um catalisador). Então as moléculas reagem entre si formando as estruturas tridimensionais da FIG. 25 parte (c). Nessa etapa o processo de cura representa a formação de ligações cruzadas. Após esse processo de cura, e a solidificação do material, ele não pode mais ser conformado termicamente. Exemplos de materiais plásticos termofixos são: poliéster, epóxi, poliamidas, fenólicos e silicões (MENDONÇA, 2005; JONES, 1999).

Os polímeros mais utilizados são o epóxi e o poliéster como matriz de laminados compostos reforçados por fibras, não somente devido as suas propriedades mecânicas (uma típica matriz de epóxi orgânico como a Narmco 2387, tem uma densidade de $11,9 \text{ KN/m}^3$, resistência à compressão de $0,158 \text{ GPa}$, módulo de compressão de $3,86 \text{ GPa}$, resistência à tração de $0,029 \text{ GPa}$ e módulo de tensão de 3.38 GPa) frequentemente superiores a dos termoplásticos, mas também por serem menos afetados pela variação da temperatura. Peças e componentes de materiais compósitos podem, por exemplo, serem produzidos a temperatura ambiente inteiramente: desde a montagem da fibra até o processo final de cura (MENDONÇA, 2005; JONES, 1999; AFML, 1971).

O processo de cura da resina de poliéster inicia-se pela adição de um catalisador (como um peróxido orgânico), já na resina epóxi, adiciona-se um agente de cura ao líquido epóxi para se desencadear o processo de polimerização, formando o sólido através das ligações cruzadas (a título de exemplo, 10% de di-etileno triamida promove cura rápida à temperatura ambiente (MENDONÇA, 2005).

Ainda segundo Mendonça, 2005, comparando a resina epóxi ao poliéster, o primeiro leva vantagem em diversos aspectos como os listados a seguir:

- Epóxi adere melhor às fibras. O poliéster na presença de umidade tem sua adesão comprometida.

- Resistência à absorção de umidade. O poliéster absorve entre 0.15 a 0.6% enquanto que a resina epóxi entre 0.08 a 0.15%.

- Durante a cura o poliéster tende a se contrair, o que pode empobrecer o acabamento superficial (em torno de 6% em volume ou 2% em relação as suas dimensões lineares), enquanto que os epóxios contraem apenas 2% em volume e 0.7 % nas dimensões lineares.

3.3 Nanocompósitos

3.3.1 Nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos são formados pela união de dois ou mais componentes, sendo que em um deles, as suas partículas possuem dimensões da ordem de nanômetros (TWARDOWSKI, 2007). Caso esse compósito tenha uma matriz polimérica, então é denominado nanocompósito polimérico. Estas dimensões aumentam a interação entre a partícula e o meio, melhorando em muito algumas propriedades do nanocompósito em relação ao componente puro (MILLER *et al.*, 2010).

A incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica, pode combinar o peso, a flexibilidade e a transparência dos polímeros com excelentes propriedades, como por exemplo: mecânicas e físicas desses nanomateriais. Pesquisas na última década têm demonstrado bons resultados na melhora das propriedades mecânicas, estabilidade térmica, elétrica; condutividade térmica e desempenho dielétrico do nanocompósito assim constituído (LI e ZHONG, 2011).

Em contraste com os compósitos tradicionais em macroescala, nanocompósitos geralmente são reforçados com microestruturas. Recentemente, técnicas de processamento foram desenvolvidas para permitir que o tamanho dessas inclusões pudesse descer até nanoescalas. Geralmente o tamanho das partículas de reforço encontra-se na faixa de 1-100 nm.

Essas partículas possuem uma elevada área de superfície específica. Mudanças no diâmetro dessas partículas ou fibras, e na espessura da lamela afetam diretamente a razão entre superfície específica e o volume em cerca de 3 ordens de grandeza, como pode ser observado na FIG. 26 (THOSTENSON *et al.*, 2005).

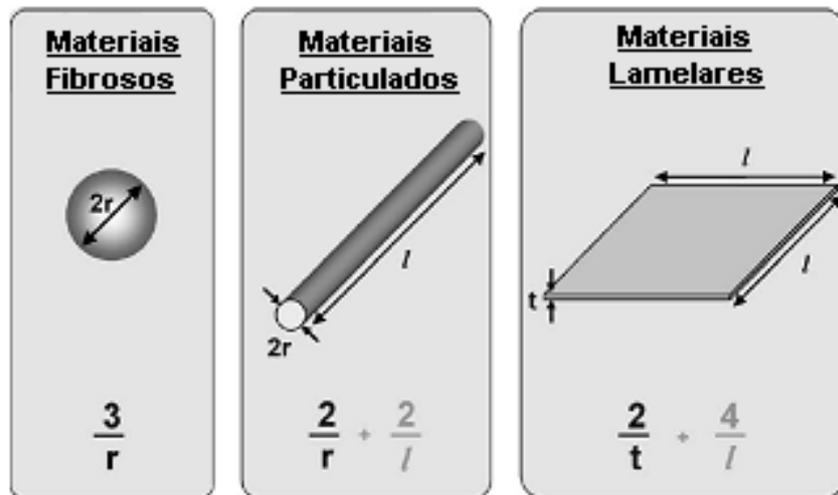


FIGURA 26 – Relações entre dimensões e superfície específica (THOSTENSON *et al.*, 2005, adaptado).

É conhecido o domínio que a interface dos materiais compósitos detém sobre interações físicas e químicas desse composto, por consequência a introdução de uma pequena fração volumétrica de nanopartículas a essa matriz polimérica fornece propriedades mecânicas, termomecânicas singulares e excepcionais que não são encontradas em matrizes poliméricas tradicionais (LI e WEI-HONG ZHONG, 2011).

3.3.2 Nanopartículas

Como mencionado anteriormente as nanopartículas possuem geralmente menos de 100 nm de diâmetro. Podem ser classificadas em 3 tipos principais segundo Ajayan *et al.* (2003): nanofibras e nanotubos, nanopartículas lamelares e nanopartículas tridimensionais como ilustra a FIG. 27.

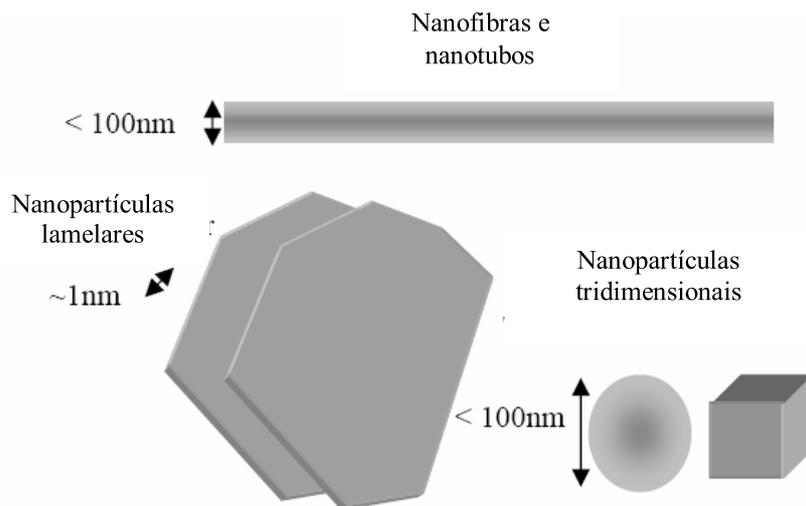


FIGURA 27 – Representação esquemática dos tipos de reforços nanométricos: (a) nanofibras e nanotubos; (b) nanopartículas lamelares e (c) nanopartículas tridimensionais.

(AJAYAN *et al.* (2003), adaptado)

Reforços por nanopartículas possuem várias formas e tamanhos. Preenchimentos de fibra ou tubo (a) possuem diâmetro menor que 100 nm e uma razão de aspecto de pelo menos 100. As relações de aspecto podem ser bem mais altas como aquelas presentes nos nanotubos de carbono, 10^6 . Placas como nanopartículas (b), são materiais em camadas, tipicamente com uma espessura da ordem de 1 nm, mas como uma razão de aspecto em relação às duas outras dimensões de pelo menos 25. Já as partículas em três dimensões são relativamente equiaxiais e menores que 100 nm em sua maior dimensão (AJAYAM, 2005). Procura-se discutir os nanocompósitos de polímeros a partir dos métodos de processamento e preenchimento (reforço) porque as propriedades obtidas no nanocompósito polimérico final são fortemente influenciadas pela geometria e tipologia dos reforços.

Partículas nessa escala nanométrica foram sintetizadas a partir de diferentes materiais orgânico-inorgânicos com o objetivo de transmitir propriedades melhoradas a esses nanocompósitos. Partículas diferentes têm sido usadas para preparar esses nanocompósitos, tais como (HUSSAIN *et al.*, 2006):

- De metal (Al, Fe, Au e Ag);
- De óxido metálico (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃ e TiO₂);
- Óxido de metaloide (SiO₂);
- Outros (SiC).

A seleção das nanopartículas a serem empregadas depende da propriedade que se quer incrementar, seja térmica, mecânica ou elétrica do nanocompósito a ser fabricado. Por exemplo, nanopartículas de alumínio são frequentemente selecionadas devido a sua elevada condutividade; de carbonato de cálcio são escolhidas devido ao seu baixo custo; de carboneto de silício (SiC) por causa de sua elevada dureza, resistência à corrosão e resistência (CHEN *et al.*, 2005).

Mudança das características físicas (como térmicas), ou mecânicas da matriz podem ser obtidas com a inclusão de nanopartículas. Estudos nessa linha demonstraram que a adição de 10% em peso de nanopartículas em uma matriz epóxi promove um aumento considerável de sua temperatura de degradação. De inicialmente 280° C para 324° C (cerca de 16%). Uma explicação possível seria que essas nanopartículas funcionam como uma espécie de barreira e dificultam a difusão dos produtos voláteis gerados durante o processo de degradação (MOHAN *et al.*, 2006).

Para estudar o efeito da inclusão de montmorilonita em matrizes de resina epóxi, Velmurugan e Mohan (2009) dispersaram várias concentrações diferentes de nanopartículas desse material (de 1 a 10% em peso) e constataram o aumento do módulo de elasticidade em função do aumento da concentração. Comparativamente houve um grande aumento também da rigidez desse compósito, aumentando de 1,1 GPa na resina pura para 3,6 GPa, quando 10% de nanopartículas cerâmicas foram introduzidas. Já utilizando 3% dessas nanopartículas houve um ganho de 20% na resistência à tração. Aumentando a concentração a valores superiores a 3% verificou-se uma diminuição da resistência mecânica do material, potencialmente explicada pelo aparecimento de concentradores de tensão, alocados devido a aglomerações encontradas na matriz polimérica, que causam a falha precoce do compósito.

3.3.3 Morfologia dos nanocompósitos.

As propriedades de um nanocompósito são muito influenciadas pelo tamanho de escala, pelas fases dos seus componentes e pelo grau de mistura entre eles. Dependendo da natureza dos componentes utilizados (por exemplo : silicato em camadas de nanofibras , a capacidade de permuta catiônica e a matriz do polímero) e do método de preparação, diferenças significativas no compósito formado podem ser obtidas. A FIG. 28 representa os três tipos principais de compósitos de materiais de silicato em camadas. Quando o polímero é capaz de intercalar (ou penetrar) entre as folhas de silicato, uma composição de fase separada é obtida, e as propriedades se assemelham ao mesmo intervalo que os microcompósitos tradicionais (FIG. 29). Numa estrutura intercalada (FIG. 30), em uma cadeia de polímero único estendida podem penetrar entre as camadas do silicato, um bem ordenado resultado em termos de morfologia multicamadas com alternância polimérica e as camadas inorgânicas é obtido. No entanto, quando as camadas de silicato são completamente e uniformemente dispersas num contínuo no polímero matricial, uma estrutura esfoliada delaminada é então obtida (FIG. 31) (HUSSAIN, 2006).

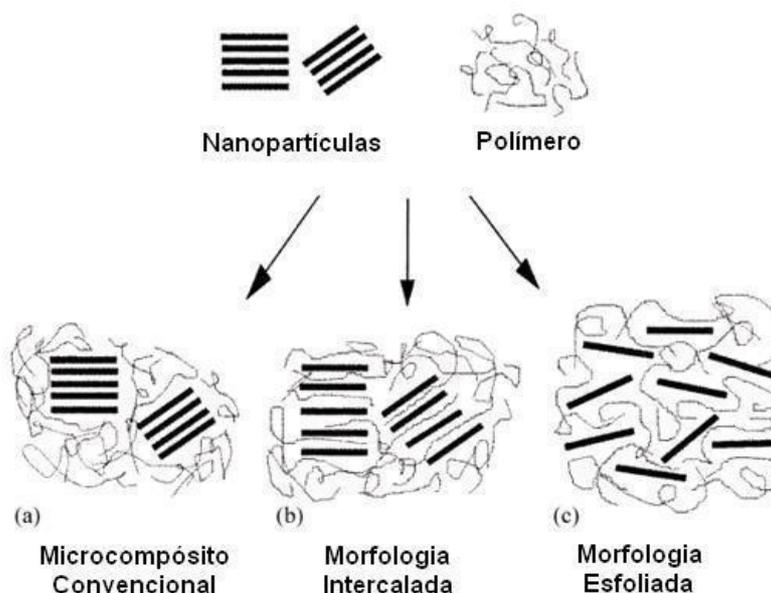


FIGURA 28 – Representação esquemática dos tipos de nanoestruturas. Adaptado de Hussain, 2006.

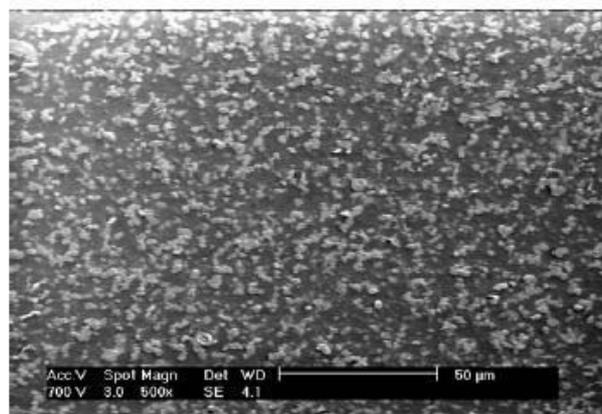


FIGURA 29 – Compósito particulado. (FISCHER, 2003)

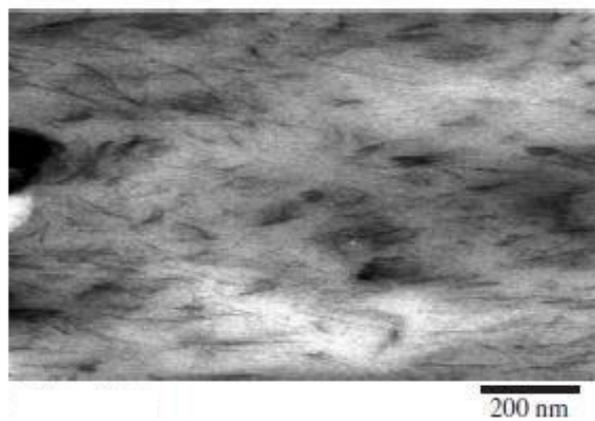


FIGURA 30 – Estrutura intercalada (HUSSAIN *et al.*, 2006).

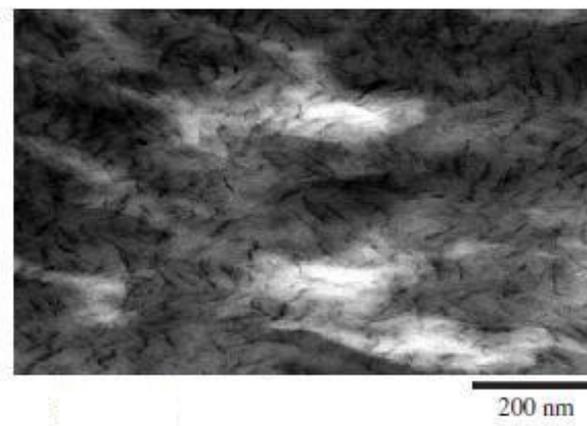


FIGURA 31 – Estrutura esfoliada (HUSSAIN *et al.*, 2006).

3.3.4 Técnicas de caracterização dos nanocompósitos.

Ferramentas de caracterização são cruciais para compreender a física básica e química dos nanocompósitos. Para aplicações estruturais, facilita em muito o estudo desses emergentes reforços nanoparticulados usados nas matrizes, fornecendo suas propriedades intrínsecas. Várias técnicas para a caracterização têm sido usadas extensivamente na pesquisa desses nanocompósitos poliméricos.

As técnicas comumente mais utilizadas são: difração de raios X com grande ângulo (WAXD), pequeno ângulo de dispersão de raios X (SAXS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (ALEXANDE E DUBOIS, 2006; GIANNELIS, 1996).

A microscopia eletrônica de varredura fornece imagens das características de superfície associados com uma amostra. Entretanto existem mais duas técnicas que se fazem necessárias. A microscopia de varredura de sonda (SPM) e microscopia de varredura de tunelamento (STM), que são auxiliares na pesquisa de nanotubos. Enquanto a SPM utiliza a interação entre uma ponta afiada e uma superfície para obter uma imagem, no STM uma forte ponta condutora é mantida suficientemente perto de uma superfície (tipicamente cerca de 0,5 nm), de tal forma que elétrons podem *tunelar* entre os *gap's* (intervalos, separações). Esse método fornece a superfície estrutural e informação eletrônica a nível atômico. A invenção do MEV inspirou o desenvolvimento de outras sondas de verificação microscópicas, tais como a microscopia de força atômica (AFM). O AFM utiliza uma ponta afiada para fazer a varredura em toda a amostra. Espectroscopia Raman também se mostrou ser uma sondagem bastante útil das propriedades dos materiais a base de carbono (HUSSAIN *et al.*, 2006).

Devido à facilidade e disponibilidade, a difração de raios X com grande ângulo é o método mais comumente usado para sondar a estrutura de um nanocompósito e, ocasionalmente, estudar a cinética do polímero ao se derreter na intercalação. (REICHERT *et al.*, 1998; YANO e USUKI, 1993; YANO, 1991). Em sistemas em camadas de silicatos de nanocompósitos, um sistema totalmente esfoliado é caracterizado pela ausência de picos de intensidade em, por exemplo, padrão de WAXD no intervalo $1.5^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$, o que corresponde a um espaçamento-d de pelo menos 6

nm, sendo, portanto um padrão de WAXD, podendo ser utilizado de forma preliminar para determinar o mecanismo de formação e estrutura de um nanocompósito (PARK e JANA, 2006). Por outro lado, a microscopia eletrônica de tunelamento fornece uma compreensão qualitativa da estrutura interna, a distribuição espacial das várias fases, e os pontos de vista da estrutura defeituosa através da visualização direta, em alguns casos de átomos individuais. Portanto a microscopia eletrônica de tunelamento completa a WADX (HUSSAIN *et al.*, 2006). O TEM, AFM e MEV também são úteis para caracterizar nanopartículas, a dispersão de carbono de nanofibras ou sua distribuição. Entretanto, a difração de raios X proporciona um sucesso relativamente limitado na pesquisa de nanotubos de carbono em nanocompósitos. (MEYYAPPAN, 2004).

3.3.5 Nanocompósitos híbridos.

As propriedades mecânicas dos constituintes (fases) dos compósitos não são o único pré-determinante das propriedades mecânicas alcançadas no compósito final obtido, um outro importante fator a ser considerado é a interface entre essas fases. Em compósitos reforçados por fibras contínuas, a carga é transferida a partir da matriz através de cisalhamento. Então, com forças de cisalhamento interfacial pobres, menos tensão é capaz de ser transferida para a fibra, criando um compósito mais fraco e menos eficiente, podendo ocasionar na falha precoce desse material na forma de, por exemplo, delaminação ou fratura da matriz. Essa resistência interfacial pode ser melhorada através de vários métodos, o mais comum é feito melhorando-se a adesão química da fibra com a matriz, removendo-se a camada fraca exterior da fibra produzida durante o processo de fabricação desta, ou através da produção de uma região de interface com o uso de um polímero de fino dimensionamento, ou nanopartículas de alto módulo e resistência mecânica. Quando essas modificações são produzidas têm-se então os nanocompósitos híbridos (SAGER *et al.*, 2010).

As propriedades mecânicas dos compósitos são muito melhoradas quando coexistem nanocompósitos poliméricos e reforços fibrosos. Essa combinação entre nano e macroestruturas proporciona a utilização desse material resultante em aplicações de engenharia. Nos nanocompósitos híbridos, a matriz pode ser considerada como pré-compósito contendo partículas de reforço nanométricas, mas em uma fração

volumétrica inferior a 10%. Já a fase de reforço principal é formada por fibras contínuas em alta fração volumétrica (aproximadamente 40%) (RANA *et al.*, 2011; VLASVELD *et al.*, 2005).

Bekyarova *et al.* (2005) usaram como reforço nanotubos de carbono de parede única (funcionalizado com grupos ácido carboxílico -COOH), fabricados pelo processo de descarga de arco elétrico e posteriormente acrescido na resina epóxi interlaminar com fibras de carbono (através de transferência de resina por sistema de vácuo). Testes mecânicos demonstraram que a incorporação de SWCNTs-COOH melhorou o desempenho mecânico dos compósitos produzindo um aumento de 40% da força de cisalhamento a uma quantidade incorporada de SWCNTs-COOH de 0,5 % em peso. Crescendo nanotubos de carbono diretamente sobre as fibras de carbono por CVD, Thostenson *et al.* (2002), demonstraram que quando esse reforço é acrescentado à matriz polimérica ocorre um incremento do reforço local de transferência de cargas na interface fibra/matriz em torno de 15%.

Pesquisas foram feitas também crescendo nanotubos de carbono por CVD diretamente em fibras de vidro combinados com estruturas epóxi. Markulla *et al.* (2013) cresceram nanotubos de parede múltipla (MWCNTs) por CVD variando a quantidade de catalisador, velocidade de crescimento e também a temperatura da câmara (forno). Os autores buscavam aperfeiçoar propriedades mecânicas como resistência a tração/compressão e tensão máxima. Quando a temperatura da câmara esteve no intervalo de 550 a 600 °C, combinada com uma baixa velocidade de crescimento e uma menor quantidade de catalisador obtiveram um revestimento relativamente uniforme das fibras (e com nanotubos depositados mais curtos). (FIG. 32). Nanotubos crescidos com essas características ao nanocompósito favoreceram em muito suas propriedades mecânicas: aumento em 16 % do módulo de *Young* (de 46,8 GPa para 54,3 GPa) e principalmente da resistência à compressão: aumento de 106% (de 352,6 MPa para 726,1 MPa).

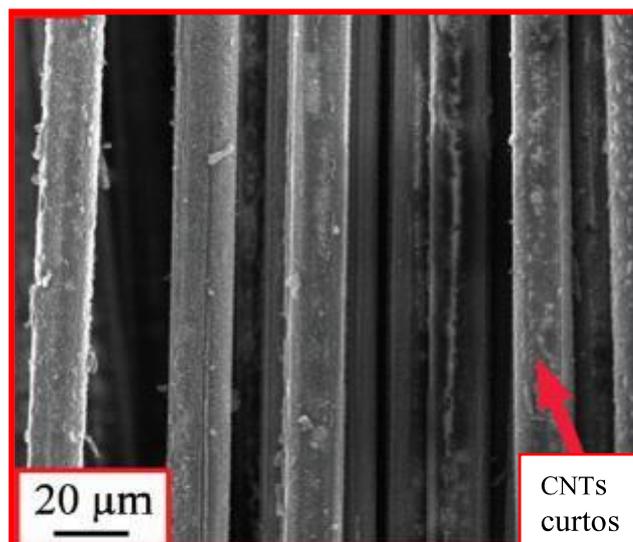


Figura 32 – Imagens de CNTS nas fibras de vidro. Adaptado de Markulla *et al.*, 2013.

O trabalho realizado por Wicks *et al.* (2012) levou em consideração o tamanho e a orientação dos nanotubos de carbono crescidos em fibras de vidro e sua influência na resistência da fase interlaminar do nanocompósito. O trabalho analisou diferentes tamanhos de nanotubos depositados por CVD na fibra de vidro (o tamanho dos nanotubos foi controlado pelo tempo de exposição das fibras no forno de crescimento ao etileno). Os autores observaram que quando o tamanho dos nanotubos (radialmente orientados e alinhados) diminuía de aproximadamente $19\mu\text{m}$ para $6\mu\text{m}$ sua resistência ao modo I¹¹ de fratura sofreu uma redução de aproximadamente 20% quando comparada ao compósito controle esse valor foi equivalente a 50% do valor original. A FIG. 33 explicita a diferença entre a resistência a fratura evidenciando a forma da trinca em relação ao compósito controle, e aos dois tamanhos de nanotubos depositados. Wicks *et al.* (2012) também comprovaram que a rugosidade do nanocompósito obtido também foi influenciada pelo tamanho dos nanotubos, o que por sua vez afetava a forma e natureza da fratura (a rugosidade afetava diretamente a forma e facilidade/rapidez de propagação da trinca no material). Nos compósitos com nanotubos de $19\mu\text{m}$ a fratura foi frágil e com velocidade de propagação maior que as dos nanocompósitos com nanotubos de menor comprimento.

¹¹ No modo I, a carga principal é de tração aplicada normal ao plano da trinca, pelo qual tende a abrir a trinca.

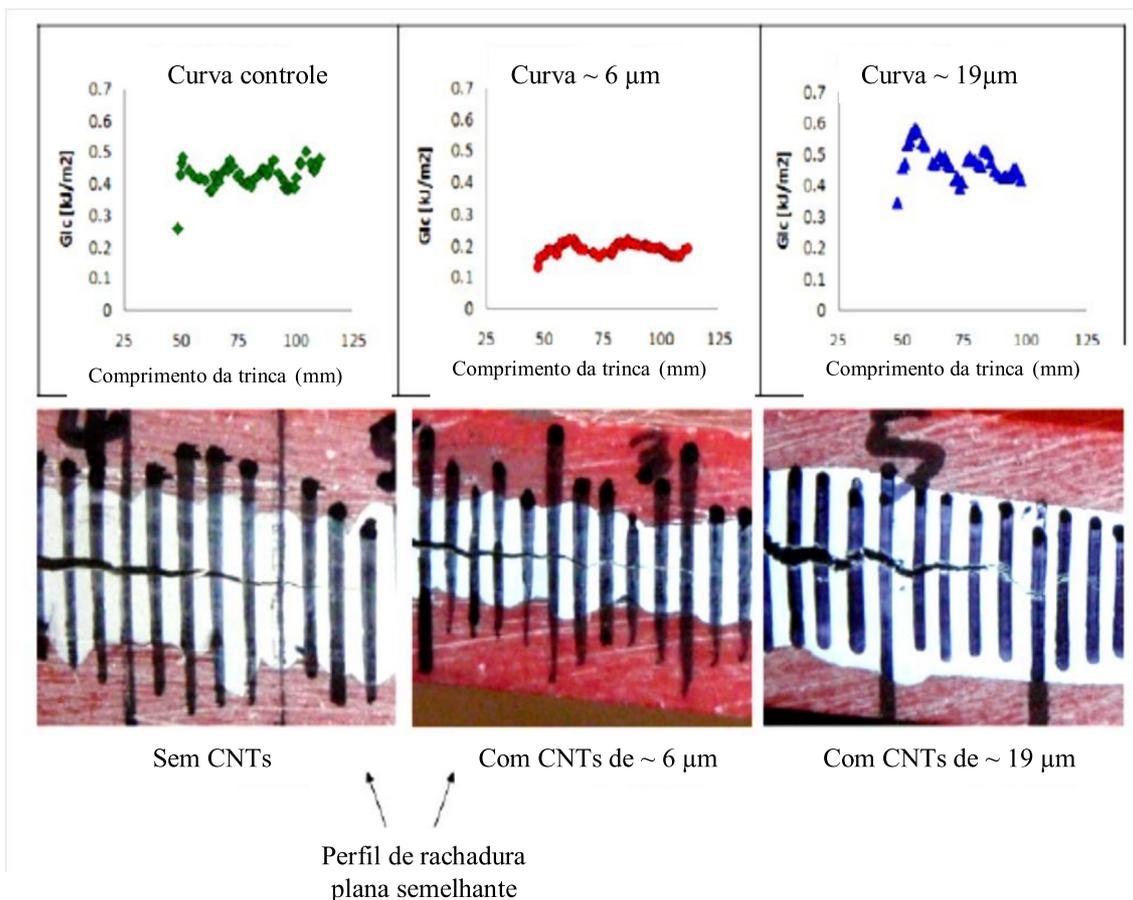


Figura 33 – Comparação da rigidez à fratura para lâminas, sem e com nanotubos. Observa-se o caminho de propagação da trinca durante o modo um de testes (linhas verticais são as marcas de escala 1 mm). (Wicks *et al.* (2012) adaptado).

Outro trabalho sobre propriedades térmicas de nanocompósitos foi desenvolvido por Wang *et al.* (2009). Um método mecânico foi utilizado para encurtar os nanotubos de carbono, buscando melhorar a sua dispersão nos nanocompósitos sem reduzir a sua condutividade térmica. SWCNTs foram mecanicamente cortados para a produção de fulerenos curtos e abertos. Estes SWCNTs encurtados foram então usados em compósitos de polímeros. Imagens de AFM e digitalização de caracterizações de microscopia eletrônica sugerem que o encurtamento desses nanotubos de reforço, melhora significativamente a sua dispersão na matriz (como se observa na FIG. 34) e conseqüentemente a condutividade térmica do compósito quando comparados com aqueles processados com os nanotubos primitivos (pré-corte).

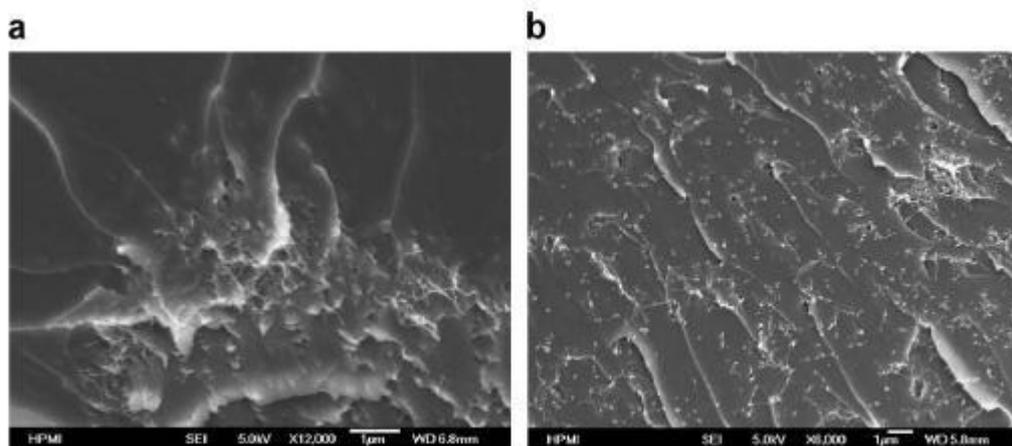


FIGURA 34 – Imagens MEV de nanocompositos com nanotubos primitivos(a) e cortados(b)
(Wang *et al.*, 2009).

Os resultados encontrados pelos autores nesse estudo demonstraram que quando se adiciona 0,5 % de CNTs pré-corte ao compósito, há um aumento da condutividade térmica de 0,18 W/m.K para 0,21 W/m.K, já quando se utiliza o nanotubo incurtado ela aumenta para cerca de 0,25 W/m.K.

Ávila *et al.*, 2010 demonstraram que a adição de nanopartículas, especialmente nanoargila e nanofolhas de grafeno, em matrizes poliméricas de fibra de carbono proporciona a esse compósito características anti-chama. Quando amostras bidimensionais foram testadas, a melhoria no desempenho de queima foi reduzida. A espessura não queimada foi diminuída em cerca de 10 % com a presença de nanoargila, e em 12,8 % na presença de nanofolhas de grafeno.

Outro estudo também foi feito utilizando blocos de nanofolhas de grafeno dispersos em um sistema preparado com resina epóxi como adesivo estrutural. Os autores conseguiram um aumento no carregamento na junta de articulação única (*single lap joint*) de até 57%. Esse aumento do carregamento, associado a um grande deslocamento final pode estar ligado a uma tensão de redistribuição na interface aderente/adesivo. Verificaram também um aumento de 22% em rigidez nesses compósitos (Silva Neto *et al.*, 2013). Outros estudos também em matriz epoxídica foram realizados utilizando outras formas de introduzir o reforço nanométrico.

Bilge et al. (2012) produziram fibras de copolímeros com MWCNTs através de eletrospinning e colocaram esses reforços em um pré-impregnado de fibra convencional de carbono/epóxi como camada intermediária de reforço. Observações experimentais apontaram que o epóxi detém excelente compatibilidade estrutural e está quimicamente sintonizado com toda a matriz. Os autores observaram um aumento da resistência a flexão e rigidez em 17% quando as camadas interlamelares são adicionadas. Foi também constatado um aumento de 20% na absorção de energia de impacto e de 27% na resistência a tração transversal. Os autores concluíram que os resultados dos ensaios sugerem que o comportamento mecânico dos laminados é reforçado pelas nanofibras interlaminares estarem quimicamente sintonizadas¹² com o reticulado epóxi, sem penalização em peso. Existem também pesquisas buscando aproveitamento de materiais não tão usuais como matrizes.

Ashori (2013) utilizou uma biomassa abundantemente disponível e potencialmente valiosa que atualmente está subexplorada : palha de arroz. Agregou como reforço nanopartículas de sílica e argila sobre as palhas de arroz/polipropileno para formar nanocompósitos. Na preparação de suas amostras utilizou níveis variando de 0 a 3% em peso de nanopartículas. Acrescentou polipropileno enxertado com anidrido maleico como agente de acoplamento para todos os compósitos fabricados, com o objetivo de aumentar a adesão na interface. Os módulos de flexão e tração aumentam com o aumento da nanoargila ate o limite de 2% em peso, entretanto além desse montante o incremento dessas propriedades diminui. Uma explicação seria que em quantidades elevadas (3% em peso por exemplo) de partículas nanométricas nos compósitos, pode levar a redução da adesão interfacial entre a matriz de polímero e o agente de preenchimento, limitando suas aplicações.

¹² Os autores acreditam que haja uma reação química entre as nanofibras e o reticulado epóxi, favorecendo a aderência.

4. Metodologia

Nesse capítulo serão detalhadas as técnicas de crescimento e incorporação dos nanotubos de carbono de parede múltipla utilizados nesse trabalho, e também a caracterização desses nanocompósitos híbridos.

4.1 Materiais.

As fibras usadas foram de vidro e de carbono (FIG. 35). As fibras de vidro utilizadas foram de dois tipos: uma mais espessa com gramatura de 180 g/m^2 e outra mais fina com gramatura de 25 g/m^2 , ambas fornecidas pela empresa Texiglass. Essas fibras possuem a mesma quantidade de filamentos nas duas direções, o que caracteriza uma tecidura tipo tela. As fibras de carbono utilizadas possuíam a gramatura de 220 g/m^2 , com também a mesma tecidura tipo tela, fornecida pela empresa Barracuda Compósitos.

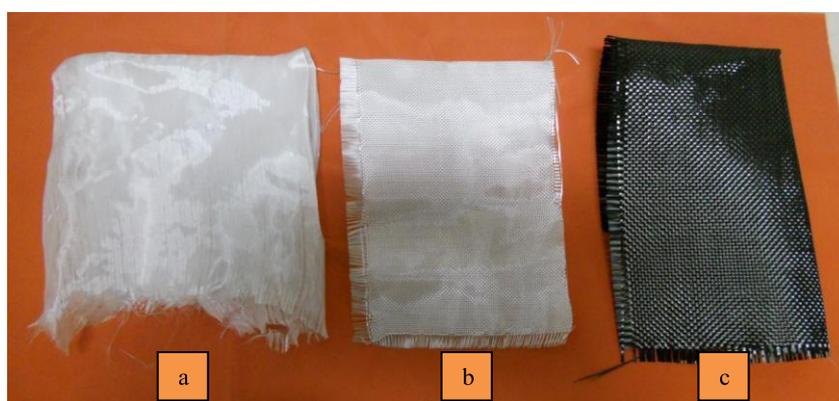


FIGURA 35 – Tipos de fibras. De vidro (25 g/m^2 (a) e 180 g/m^2 (b)) e de carbono (c).

4.1.1 Sistema epóxi

O sistema de laminação usado como adesivo foi o epóxi AR-300 (resina) – AH-30/150(endurecedor). O endurecedor é composto por 10% de AH-150 e 90 % de AH-30, proporcionando um tempo de gel de aproximadamente 30 minutos a 25°C . Esse sistema de laminação com resina epóxi foi desenvolvido para uso nos processos e fabricação em fibra de vidro, fibra de carbono e fibras aramidadas em componentes de material composto com baixo peso. O sistema é composto por uma formulação de

resina epóxi e dois endurecedores com diferentes velocidades de cura. A resina foi desenvolvida para fornecer uma excelente molhabilidade com todos os tipos de reforços. Com uma viscosidade extremamente baixa, o seu manuseio assemelha-se com uma resina poliéster convencional, favorecendo o processo de impregnação. Os endurecedores são intercambiáveis e podem ser combinados para se chegar a um tempo de trabalho compatível com a peça que está sendo laminada. O sistema foi projetado para a proporção de mistura constante de 100 partes de resina para 33 partes de endurecedor por peso, para qualquer combinação entre os endurecedores (BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2012).

O sistema foi projetado para proporcionar a cura total da matriz de resina sem a necessidade de pós-cura. Este tipo de formulação também é isento de inibição pela amina secundária do epóxi que provoca uma dificuldade em laminações posteriores e colagens estruturais. O sistema da resina após o processo de cura não desenvolve uma superfície pegajosa possibilitando laminações sucessivas de outros reforços. Para fabricação de adesivos que incluam cargas como microesferas ou sílica, sua superfície é perfeitamente inerte para o trabalho de lixamento, de modo que nunca haverá pegajosidade adicional na superfície curada da massa. (BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2012). O processo de cura foi realizado a temperatura ambiente por 24 horas (8 delas em sistema de vácuo). As principais propriedades desse sistema epóxi (propriedades à mistura na temperatura de 25° C) estão descritas na TAB. 7 a seguir

TABELA 7 – principais propriedades dos sistema epóxi¹³

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

¹³ Barracuda Advanced composites (www.barracudatec.com.br).

4.1.2 Equipamentos

A bomba de vácuo utilizada foi a DV-85N-250, com capacidade de 3 pés cúbicos por minuto, com potência de 0,50 HP com motor de 2 estágios da empresa JB Industries Inc. Aurora, Illinois, USA. Para a realização do vácuo essa bomba de vácuo foi ligada a um aparato (bolsa de vácuo) conforme a FIG. 36, o sistema adotado permite a consolidação do nanocompósito híbrido sem que os nanotubos de carbono sejam danificados ou sem prejudicar a sua aderência às fibras.



FIGURA 36 – Aparato de cura dos compósitos: bomba de vácuo ligada a uma bolsa de vácuo.

Nos ensaios de tração foi utilizada a máquina de ensaios universal da empresa EMIC, linha DL, modelo 10000, com célula de carga de 100 KN (FIG. 37). Esse equipamento possui um software do próprio fabricante que faz o controle do equipamento além da aquisição dos dados da célula de carga e do deslocamento do cabeçote.

A balança eletrônica de precisão utilizada em todas as medições foi a OHAUS- *Adventurer* modelo ARA520 fornecida pela empresa Toledo do Brasil, com precisão de 0,1 g. O ultrassom usado para dispersão dos nanotubos em álcool e resina

foi o ultrassom de banho da marca *Fisher Scientific*, modelo FS30, utilizado na frequência de 42 KHz.

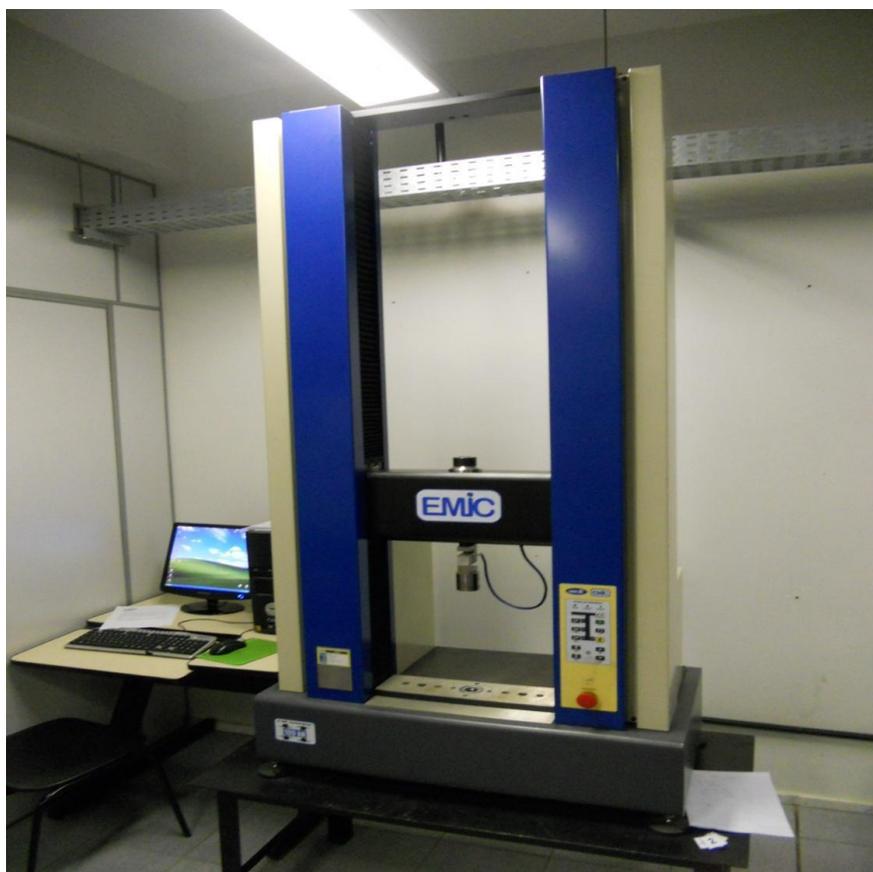


FIGURA 37 – Máquina de ensaios universal da empresa EMIC.

A espectroscopia Raman foi feita no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG utilizando o equipamento *Micro-Raman NuSpec*, usando luz verde ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Para a difração de raios-X, o equipamento adotado foi o Difratorômetro Rigaku - Modelo: GEIGERFLEX 2037, *copper K α radiation*, também no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

4.2 Preparação dos nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono crescidos, utilizados nessa pesquisa, foram fabricados utilizando-se sempre o mesmo procedimento: Foram produzidos usando-se catalisador desenvolvido na UFMG (Laboratório de Nanomateriais e Síntese) à base de Ferro e Cobalto, suportados em óxido de Magnésio (MgO). O pó catalítico foi preparado sobre um suporte (no caso dos nanotubos em pó puros) ou diretamente sobre

as fibras, e então oxidados a 400° C por 1 hora. Para a síntese dos nanotubos por CVD, usou-se um forno estático (First Nano) com 300 sccm¹⁴ de Etileno (C₂H₄) como fonte de carbono, 500 sccm de Argônio como gás de arraste inerte e 750°C de temperatura. A síntese levou cerca de 30 min. Os nanotubos assim obtidos têm diâmetro médio de 35 nm e comprimento variando de 5-50 µm (GERALDO, 2012).

4.2.1 Formas de processamento dos nanotubos junto às fibras ou resina

4.2.1.1 Fibras de vidro e carbono com nanotubos

Os nanotubos foram crescidos em fibras de vidro e fibras de carbono. Optou-se primeiramente pela deposição em fibra de vidro por dois motivos: testes de crescimento preliminares utilizando as duas formas de fibra mostraram um rendimento maior na fibra de vidro quando comparado com a fibra de carbono, e o menor preço da fibra de vidro em relação à de carbono. Nesses testes preliminares, utilizando-se uma pequena amostra de cada um dos dois tipos de fibra, de vidro (FV) e de carbono (FC), com aproximadamente 4 cm², observou-se a existência de uma relação entre a quantidade de catalisador utilizada e a deposição de nanotubos obtida (apurada com a pesagem de cada amostra do tecido antes e depois do processo de deposição). Essa relação é descrita na TAB. 8:

TABELA 8 – Crescimento de nanotubos em relação à quantidade de catalisador para FV e FC

Tipo de fibra	Quantidade de catalisador (mg)	Quantidade de nanotubos obtida (mg)
Fibra de vidro	2,0	22,0
	5,0	99,0
	10,0	103,0
Fibra de carbono	2,0	5,0
	5,0	27,0
	10,0	107,0

¹⁴ Centímetros cúbicos por minuto (1000 sccm = 1 litro/minuto)

Outros fatores também foram observados nesse crescimento preliminar: houve certa saturação do catalisador na fibra de vidro (que pode ter sido provocado pela pequena área de teste) e também um desfiamento considerável na fibra de carbono, devido à forma de sua tecidura (que apesar de ser na forma de tela como a fibra de vidro possuía muito mais fios na composição do tecido o que pode ter ocasionado uma maior fragilidade das fibras após a deposição). Observou-se que o tecido de fibra de carbono tornou-se quebradiço após o crescimento dos nanotubos de carbono em sua superfície. Optou-se então pela observação das amostras de FV em MEV para assegurar que houve aderência dos nanotubos às fibras. Foi possível apenas o processamento de amostras de fibra de vidro para observação ao MEV, já que o desfiamento das mantas de FC impossibilitou a sua aderência aos Stub's. A FIG. 38 evidencia a excelente deposição dos nanotubos nas mantas de FV, bem como as microgravuras em MEV que estão na FIG. 39.

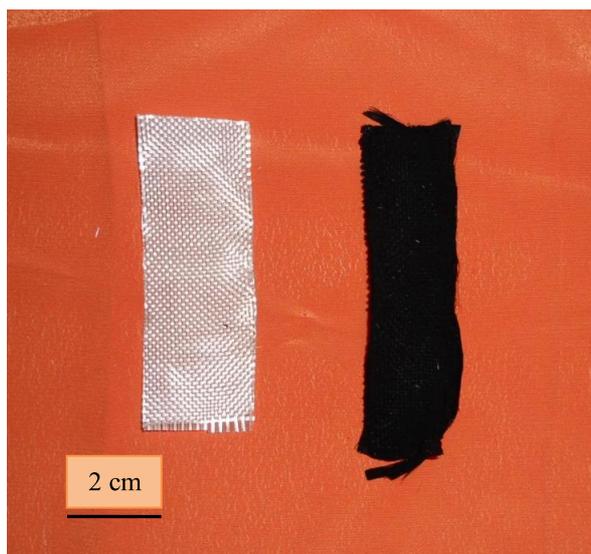


FIGURA 38 – Manta de fibra de vidro, antes e depois do crescimento de nanotubos.

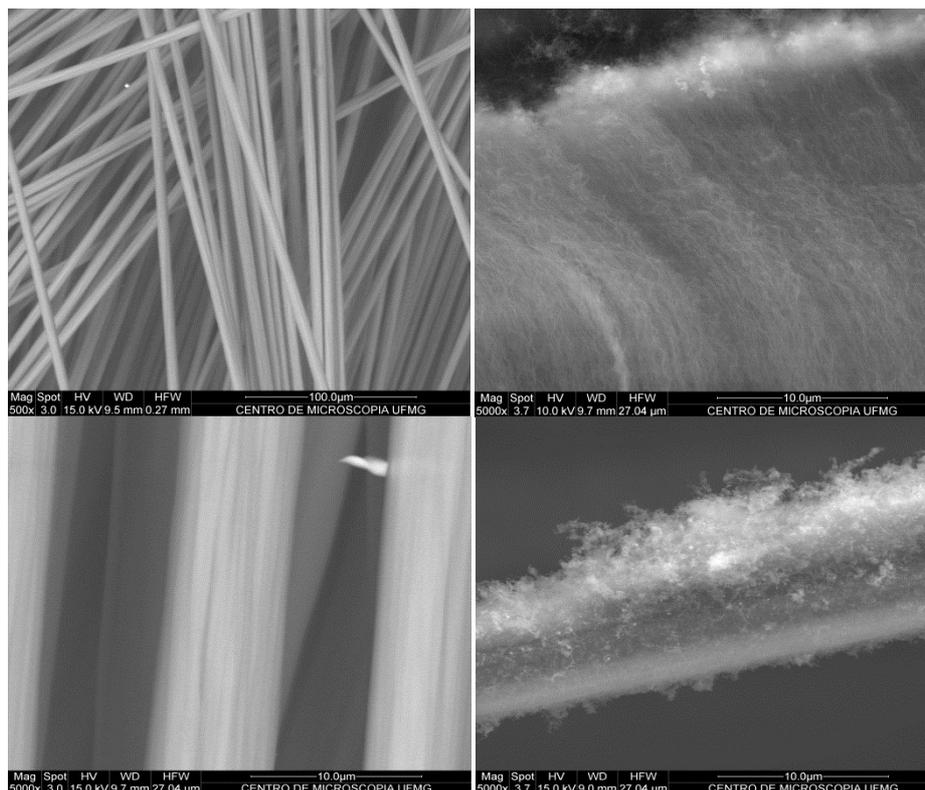


FIGURA 39 – Comparação entre mantas de FV sem nanotubos (coluna da esquerda) e com nanotubos (coluna da direita).

Foram então preparados tecidos de fibra de vidro com duas gramaturas diferentes: 180 g/m^2 e 25 g/m^2 e crescidas várias quantidades de nanotubos¹⁵ em cada uma delas variando-se a quantidade de catalisador empregada. Posteriormente também foram depositados nanotubos diretamente nas fibras de carbono, com gramatura de 220 g/m^2 , para efeito de comparação de resultados com as fibras de vidro.

4.2.1.2 Fibras de carbono pintadas com nanotubos.

Ao serem crescidos nas fibras de vidro os nanotubos de carbono alteravam a sua planificação, comprometendo a uniformidade de sua espessura, já que a deposição nunca era completamente uniforme ao longo de toda a área da manta. Por esse motivo testou-se também um procedimento alternativo de incorporação dos nanotubos à manta de fibra de carbono: ‘pintura’. Uma pequena quantidade de nanotubos, 50 mg, foi misturada em 20 ml de álcool etílico líquido comum, disperso em um ultrassom de

¹⁵ Que serão descritas pormenorizadas posteriormente (variando de aproximadamente 50 mg até 207 mg).

banho por 5 minutos, e depois espalhada sobre a superfície desse tecido, deixando então que o álcool evaporasse completamente durante 15 minutos em uma estufa a 90° C. Foram produzidas mantas dessa última forma de dois modos: pintadas de um só lado, e pintadas dos dois lados do tecido de FC.

4.2.1.3 Nanotubos dispersos na resina epóxi.

A última forma de acrescentar os nanotubos de reforço consistiu em dispersá-los diretamente na resina epóxi (optou-se pela resina devido a sua menor viscosidade quando comparada ao endurecedor), utilizando-se um ultrassom de banho por cerca de 30 minutos, colocando quantidades adequadas de resina e nanotubos para obter uma concentração de 0,3 % de nanotubos ao final (a escolha dessa concentração se deve ao histórico experimental favorável de incorporação de nanotubos a outros materiais com o objetivo de incremento de propriedades mecânicas, como foi o caso do concreto (MELO, 2002). Um esquema dos procedimentos experimentais adotados está representado abaixo pela FIG. 40.

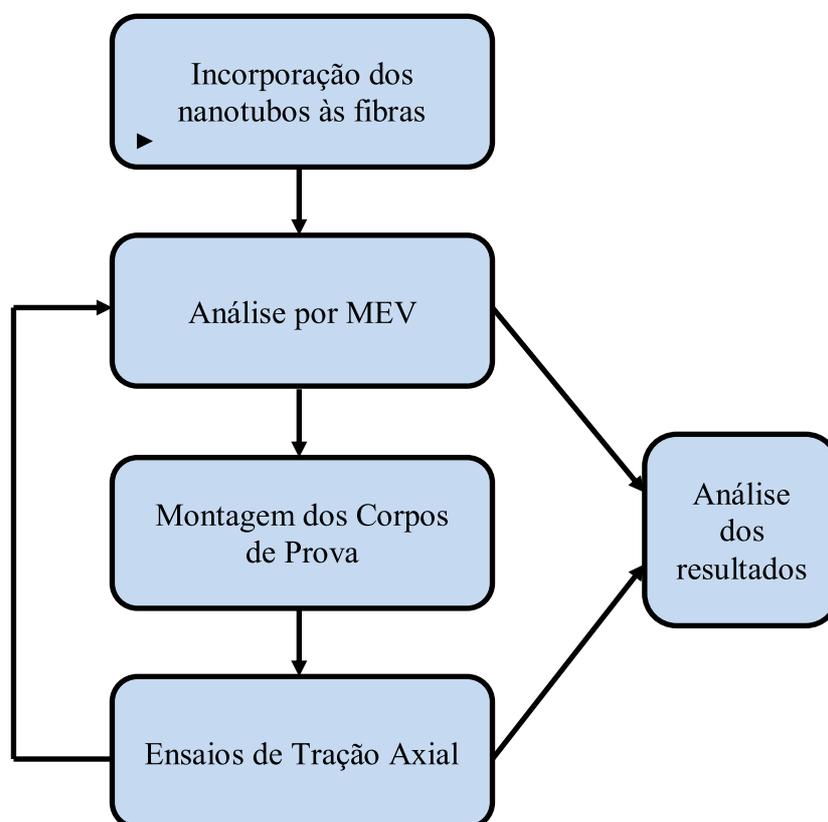


FIGURA 40 – Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados

4.3 Procedimento experimental de montagem dos corpos de prova.

4.3.1 Preparação dos corpos de prova.

A norma ASTM 3039/D3039M, para compósitos com matriz de polímeros submetidos a resistências à tração longitudinal e transversal estabelece que as dimensões dos corpos de prova (CPs), a serem submetidos à tensão longitudinal, seja como ilustrado pela FIG. 41, como reforços em suas extremidades (Tab's):

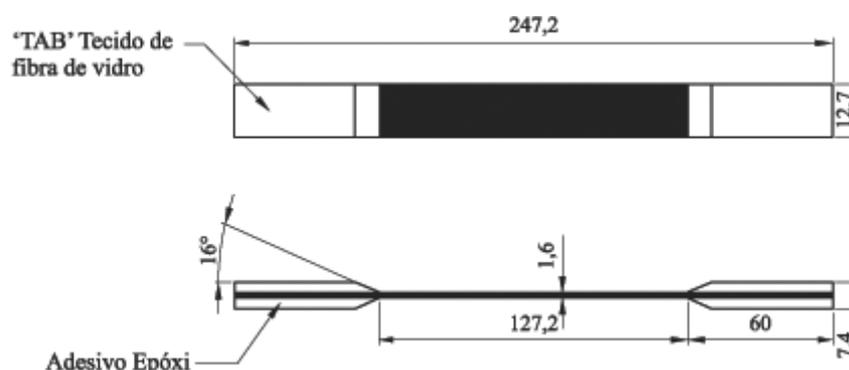


FIGURA 41 – Esquema representativo das dimensões dos corpos de prova nos ensaios de tração longitudinal segundo a norma ASTM 3039/D3039M

Devido às restrições do tamanho de crescimento das mantas no forno de deposição de nanotubos (máximo de 100 mm de comprimento por 50 mm de largura), foi feita então uma adaptação nessa norma, e inicialmente foram laminados compósitos com duas mantas exteriores de fibra de carbono com dimensão de 160 mm por 25 mm e uma manta de fibra de vidro central com dimensão de 100 mm por 25 mm, justapostas por resina epóxi (FIG. 42). No entanto, foram observados problemas de aderência quando a manta intermediária com deposição de nanotubos era laminada (os nanotubos dispersos em toda a área da manta central não aderiram à resina e o compósito ficou quase que totalmente delaminado, conforme a FIG. 43 evidencia).

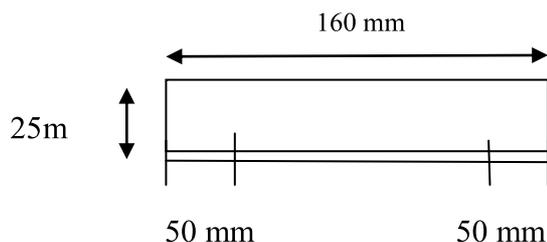


FIGURA 42 – Dimensões do corpo de prova

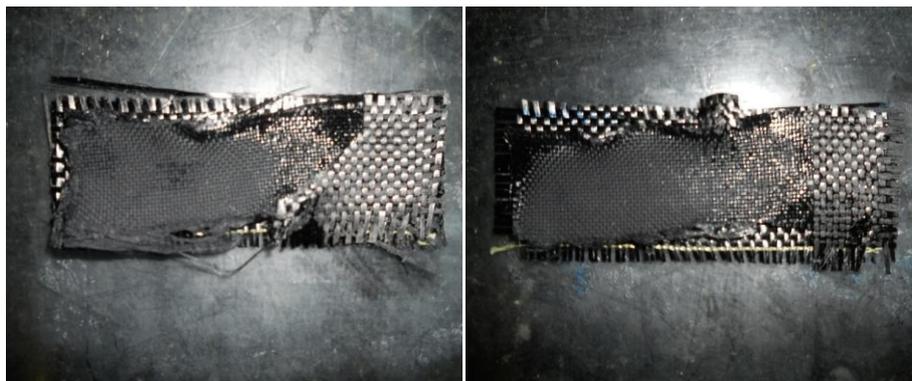


FIGURA 43– CPs após cura de 24 h, mostrando não aderência das fibras entre si através da resina epóxi.

Buscando sanar o problema da aderência, foram então introduzidas modificações e produzidos novos corpos de prova de duas maneiras distintas.

Na primeira forma foram mantidas as dimensões do CPS, e reduzida a dimensão da manta intermediária com nanotubos depositados para 10 mm por 15 mm, para que houvesse uma margem lateral em ambos os lados do CP livre de nanotubos e assim a aderência fosse favorecida, a dimensão dos tab's foi de 50 mm por 25 mm, com espessura de aproximadamente 2 mm nesse tipo.

Na segunda forma, os corpos de prova foram alterados em uma dimensão, passando então a serem processados com 160 mm de comprimento e 40 mm de largura e também com a manta intermediária do mesmo tamanho que a anterior, já que a aderência não foi totalmente satisfatória na primeira tentativa de montagem. A dimensão dos tab's¹⁶ foi de 50 mm por 40 mm, com espessura de aproximadamente 2 mm nesse caso.

4.3.2 Montagem dos corpos de prova.

As fibras exteriores utilizadas eram um pouco maiores do que a área desejada do compósito para que fosse evitado um efeito de borda (imperfeições, irregularidades ou aderência não uniforme). A relação entre a quantidade total de fibra utilizada (as fibras de carbono exteriores e a fibra intermediária – de vidro ou de carbono) e a quantidade de resina epóxi foi sempre de 1/1. O procedimento de

¹⁶ Estrutura de reforço colada nas extremidades dos corpos de prova para evitar sua danificação ao serem submetidos aos ensaios de tração.

laminação foi feito em cima de duas placas de vidro temperado transparente e quadrangular de aproximadamente 20 cm de lado, previamente recobertos com uma fina camada de cera líquida, aplicada duas vezes separadas por um intervalo de tempo de 5 minutos para prevenir a aderência do compósito a ser montado na base de vidro. Em seguida um tecido de poliéster com área ligeiramente superior a da fibra era colocado sobre cada placa de vidro, com o objetivo de criar uma superfície áspera no laminado propiciando a colagem dos tabs posteriormente. Sobre cada tecido foi espalhado com o auxílio de uma espátula plástica uma camada uniforme da mistura epóxi (resina + endurecedor), e em seguida uma camada da fibra de carbono era depositada sobre essa estrutura (cada uma das partes exteriores da estrutura sanduíche era colocada sobre cada tecido e novamente uma nova camada de resina era acrescentada). Uma dessas placas de vidro então era posicionada na região abaixo da bolsa de vácuo e sobre ela era depositada cuidadosamente a manta com nanotubos, centralizada. A outra composição (poliéster/resina e uma camada de fibra de carbono) era então retirada da outra placa de vidro e colocada sobre a primeira. Após uma leve compressão para uma melhor aderência da resina, a bolsa de vácuo era então fechada. O compósito assim montado, era deixado nesse ambiente sob vácuo por 8 horas, e depois por mais 16 horas para completa cura.

Após esse ínterim, a bolsa de vácuo era aberta. As camadas exteriores de poliéster retiradas e o compósito cortado nas dimensões adequadas. Lixado em suas extremidades com lixa numero 80 (na região onde os tabs seriam posteriormente colados), limpos com acetona, deixados secar naturalmente e depois anexados os tabs. A FIG. 44 mostra alguns corpos de prova prontos.

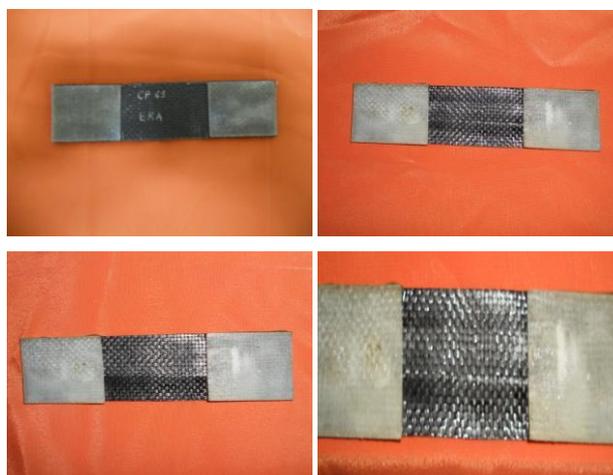


FIGURA 44 – Fotografias de alguns corpos de prova.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será realizada a descrição do processo de fabricação dos compósitos híbridos e a caracterização dos corpos de prova criados. A caracterização será realizada de três diferentes formas, ou seja, morfológica (por MEV, MET e DRX), mecânica (ensaios de tração) e físico-química (Termogravimetria e Microscopia Raman). As análises gráficas realizadas serão força por descolamento e não tensão por deformação, porque se deseja aferir a força máxima suportada pelos corpos de prova e também devido a não homogeneidade das espessuras dos corpos de prova (afetada pela deposição dos nanotubos).

5.1 Tipos de corpos de provas.

Na preparação dos corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos (fabricados com a introdução dos nanotubos de carbono em fibra de vidro (FV) e em fibra de carbono (FC)), os seguintes procedimentos experimentais foram adotados conforme apresenta a TAB. 9.

TABELA 9 – Tipos de corpos e prova.

Procedimento	Material e dimensão
P I	Compósito montado com FV com gramatura de 180 g/m^2 , com nanotubos crescidos diretamente sobre a fibra, com dimensão de 100 mm por 15 mm. Dimensões das FC exteriores: A) 160 mm por 25 mm e B) 160 mm por 40 mm.
P II	Compósito montado com FV com gramatura de 25 g/m^2 , com nanotubos crescidos diretamente sobre a fibra, com dimensão de 100 mm por 15 mm. Dimensão das FC exteriores: 160 mm por 40 mm.
P III	Compósito montado com FC com gramatura de 220 g/m^2 , com nanotubos crescidos diretamente sobre a fibra, pintados sobre as fibras e dispersos previamente no sistema epóxi. Dimensões das FC exteriores: A) 160 mm por 25 mm e B) 160 mm por 40 mm.

5.2 Características dos nanotubos puros.

Os MWCNTs produzidos foram estudados e caracterizados por análises qualitativas como Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) e Difração de Raios X, além de análises quantitativas tais como Termogravimetria (TG).

A FIG. 45 mostra os resultados de Espectroscopia Raman para MWCNTs na sua forma crescida. Notam-se as presenças das bandas D (em torno de 1340 cm^{-1}), G (em torno de 1580 cm^{-1}) e G' (em torno de 2685 cm^{-1}), esses picos são típicos de materiais de carbono. A banda D estreita e intensa pode estar associada ao pequeno diâmetro (da ordem de 20 nm) e grande comprimento dos tubos ($5\text{-}30\mu\text{m}$). Já a fina banda G observada mostra a cristalinidade dos nanotubos, para confirmar esta informação foram feitas medidas de Difração de Raios X (XRD), para se constatar o espaçamento intercadas, tensão estrutural e pureza da amostra. O padrão de difração para CNTs está presente no pico 002 de índices de Miller à $26,5^\circ$, característico de nanotubos de carbono (FIG. 46). A FIG. 47 (vários CNTs) e a FIG. 48 (um único CNT) trazem imagens de MEV e MET para os MWCNTs em pó e puros crescidos, que foram posteriormente usados para pintura sobre as fibras de vidro e de carbono e também dispersos no sistema epóxi.

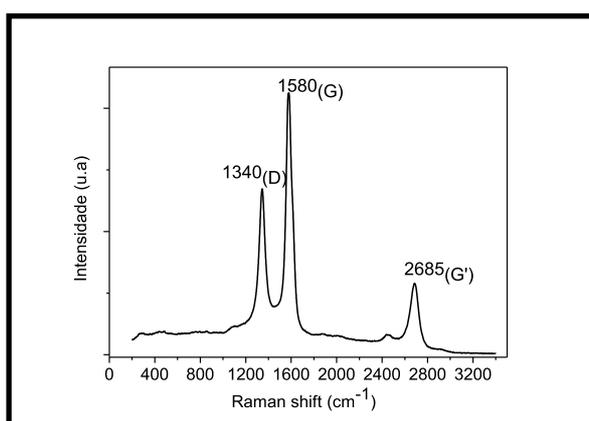


FIGURA 45 - Espectroscopia Raman dos MWCNTs produzidos. (GERALDO e OLIVEIRA, 2012).

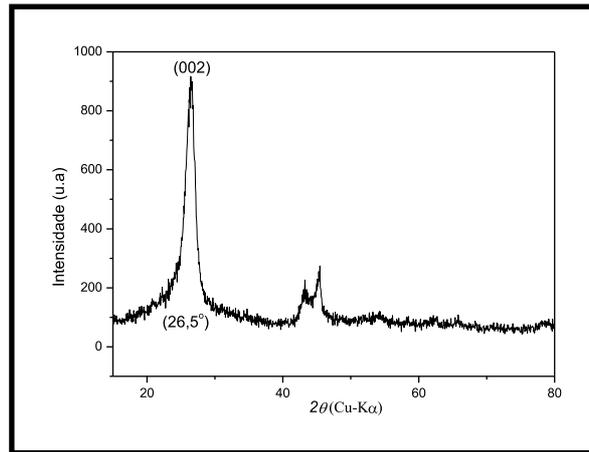


FIGURA 46 - Difração de Raios X dos MWCNTs produzidos. (GERALDO e OLIVEIRA, 2012).

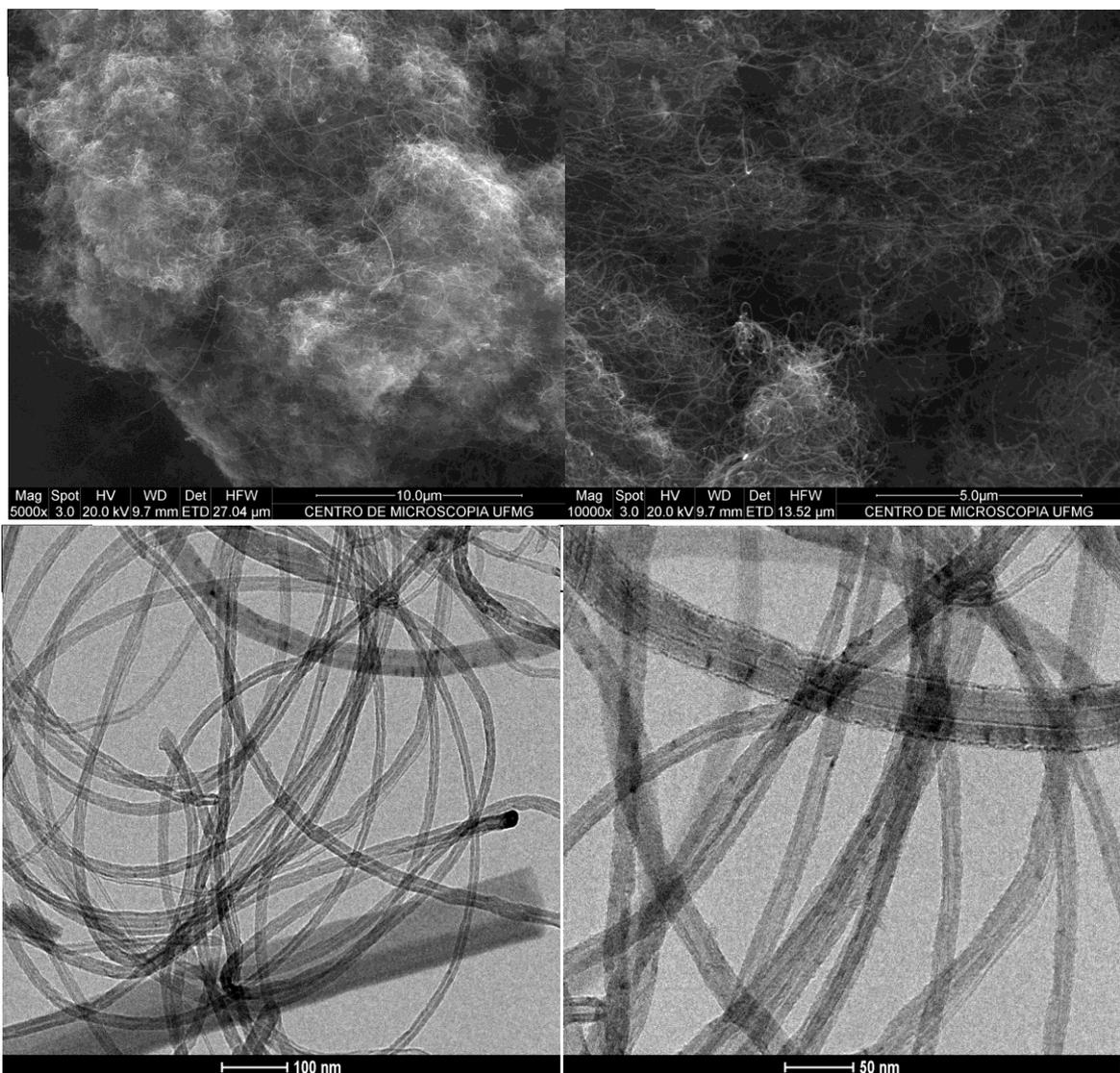


FIGURA 47 – Imagens de MEV (acima) e MET (abaixo) dos nanotubos.

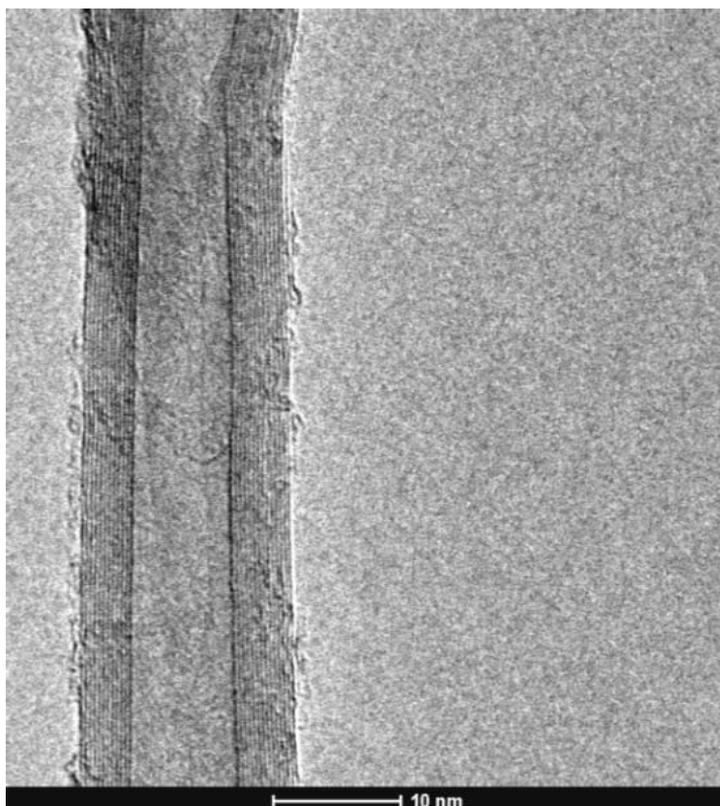


FIGURA 48 – Imagem MET de um único MWCNT produzido.¹⁷

A medida de Termogravimetria dos nanotubos crescidos foi realizada com uma rampa de aquecimento de 5°C/min. Pela FIG. 49 observa-se que a amostra tem menos de 3% em massa residual de suporte catalítico e um pico na derivada (DTG) em torno de 585°C. Estes resultados indicam que a amostra como feita é altamente limpa, com mais de 97% em massa de carbono e homogênea (com um único pico na DTG), além de confirmar a ausência de material amorfo que usualmente apresenta pico na DTG em torno de 350°C. Essas medidas são padrões de identificação de nanotubos de carbono, utilizadas para confirmar a pureza do material.

¹⁷ Laboratório de Nanomaterias da UFMG.

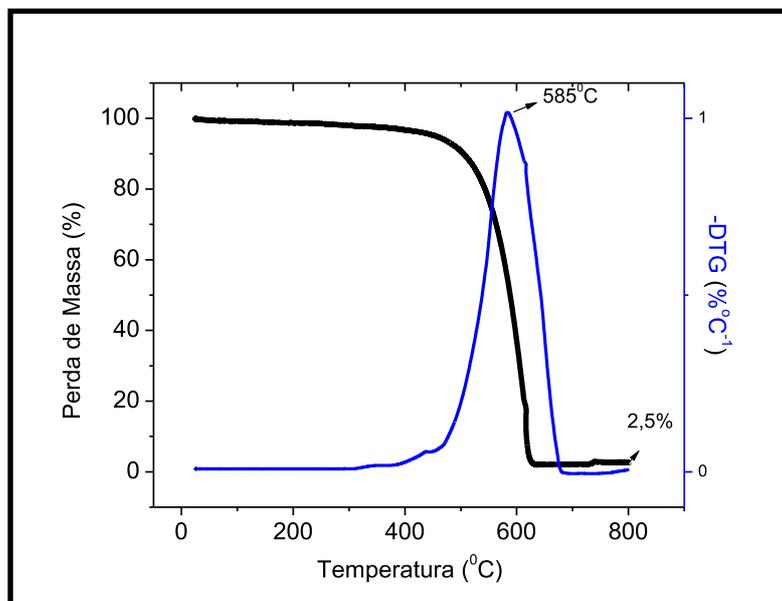


FIGURA 49 - Análises de TG (em preto) e DTG (em azul) dos MWCNTs sintetizados. (GERALDO e OLIVEIRA, 2012).

A FIG. 50 mostra a espectroscopia Raman para o compósito laminado híbrido com os nanotubos de carbono como camada intermédia. Na parte (a) da figura a primeira curva (verde), mostra a espectroscopia Raman da fibra sem CNTS, e a terceira curva (preta) mostra a espectroscopia Raman para os MWCNTs puros. Através da análise da segunda curva (fibras + CNT), é possível observar o comportamento das fibras de carbono amorfo representado pela curva suave, mas também a banda de nanotubos de carbono G, sobreposta à curva suave. A banda G é indicada pela seta e a ampliação dessa região é mostrada na parte (b) da figura.

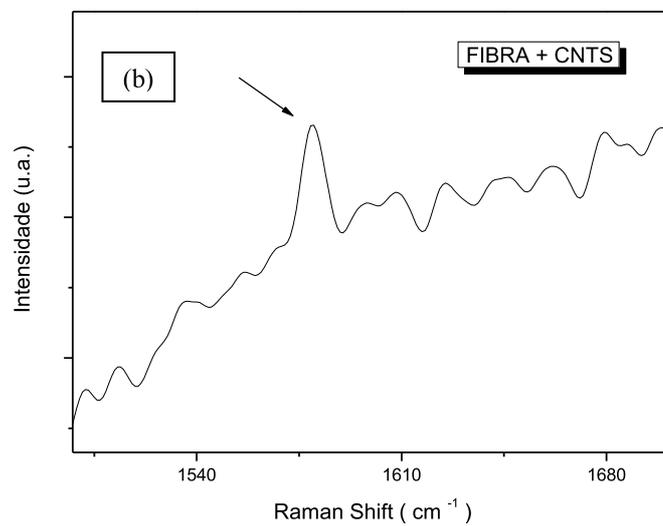
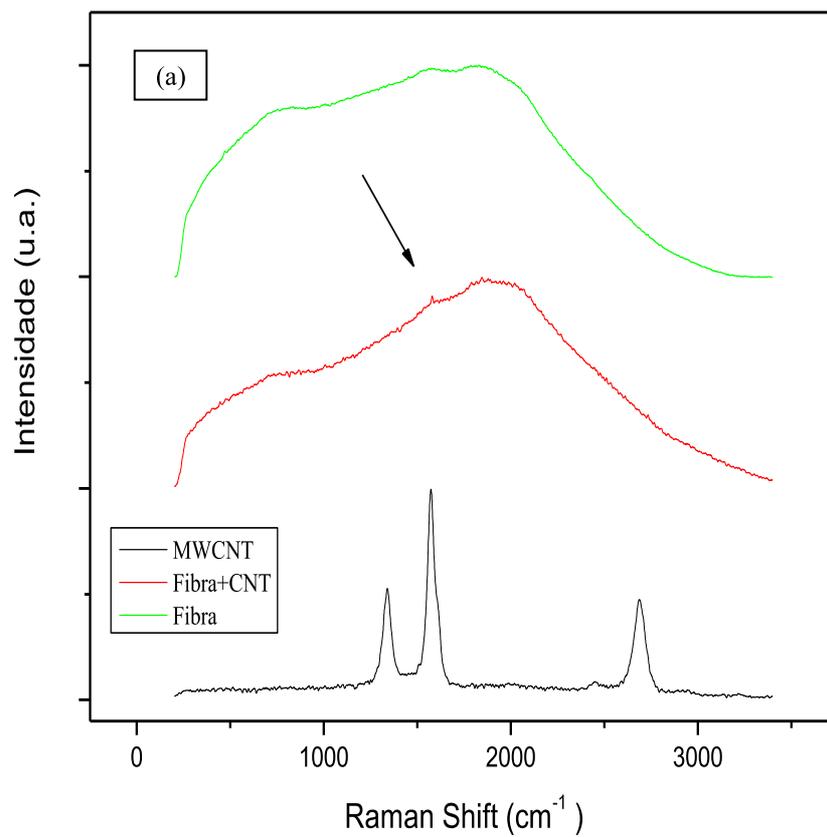


FIGURA 50 – Espectroscopia Raman dos materiais: fibra, fibra+nanotubos e nanotubos com MWCNTs crescidos. (CARLEY et al., 2013).

5.3 Análises dos corpos e prova produzidos por P I.

5.3.1 Análises dos corpos de prova produzidos por P I na dimensão A.

Primeiramente foram produzidos corpos de prova na dimensão A (comprimento: 160 mm, largura: 25 mm e espessura variável¹⁸, dependendo da quantidade de nanotubos depositada) de acordo com o procedimento PI com as quantidades de nanotubos depositadas conforme a TAB. 10 abaixo.

TABELA 10 – Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (PI dimensão A).

Corpo de prova	Quantidade de CNTs depositada (mg)	Massa de CNTs em relação à massa total do CP (%)
01	64,75	1,26
02	64,75	1,32
03	52,50	1,47
04	52,50	1,18
05	56,60	0,80
06	56,60	0,86

As imagens mostradas na FIG. 51 mostram a forma como ocorreu a distribuição dos nanotubos na resina que compõe o corpo de prova e também a forma da fratura ocorrida. Os nanotubos foram dispersos na resina de forma bastante uniforme promovendo um aumento de rigidez (TAB. 11) na estrutura do compósito como um todo, principalmente na interface fibra-epóxi, sugerindo que houve uma boa adesão das nanopartículas de reforço à matriz. Imagina-se que quanto maior for a rigidez menor seja o deslocamento na falha (FIG.52). Pelo gráfico da FIG. 52, observa-se que com a introdução dos nanotubos houve significativa mudança da concavidade da curva

¹⁸ A espessura variou de 0.94 mm (sem deposição de nanotubos), até 3.05 mm (CPs com 64.75 mg de nanotubos).

(incremento de rigidez) provocada pela boa interação desses nanotubos com a resina epóxi.

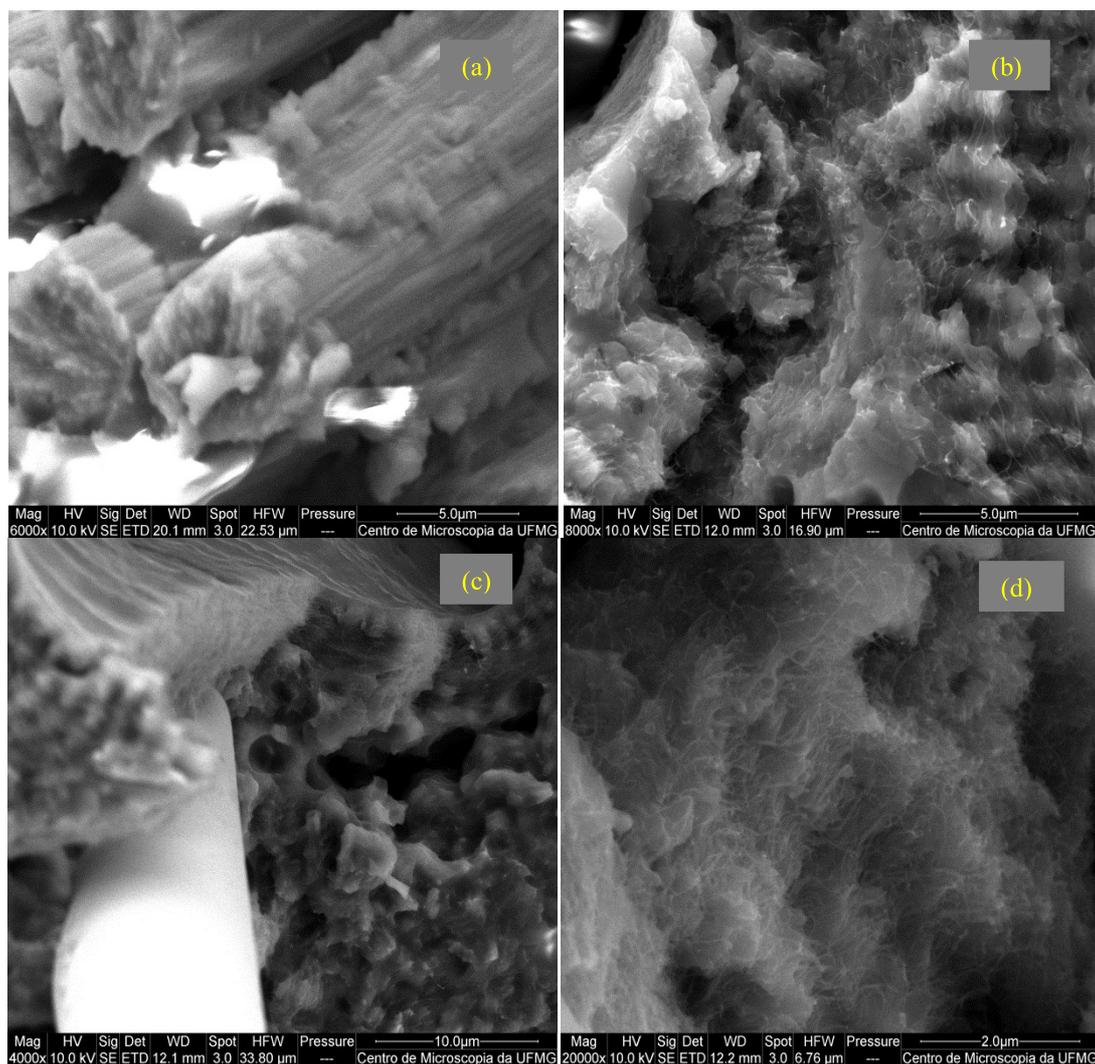


FIGURA 51 – imagens MEV dos CPs: a) sem CNTs, b) com 56.60 mg de CNTs, c) com 64.75 mg de CNTs, e d) com 52.50 mg de CNTs. (CARLEY et al., 2013)

TABELA 11 – Rigidez dos CPs de acordo com a quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP. Valores médios (PI dimensão A).

Quantidade de CNTs depositada (mg)	Rigidez (N/mm)
00,00	958 ± 6
64,75	3570 ± 40
52,50	3560 ± 36
56,60	2650 ± 25

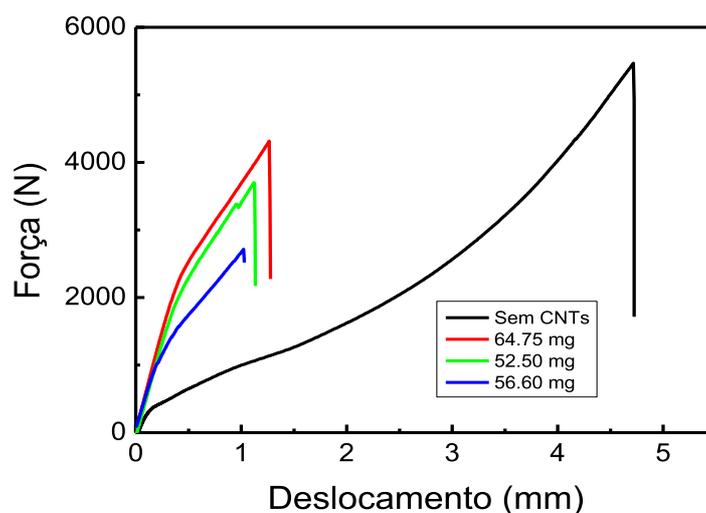


FIGURA 52 – Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs, valores médios¹⁹ por quantidade depositada (PI dimensão A). (CARLEY et al., 2013)

Foram realizados ensaios de tração axial nos compósitos com e sem nanotubos depositados. Imagens dos CPs após a fratura estão na Fig. 53. Análises macroscópicas dos CPs mostraram a região da fratura bastante similar, com fratura das fibras (a)- sem nanotubos e (b) com nanotubos. Nessa figura imagens MEV mostram: c) CP sem nanotubos, d) com 67,75 mg de CNTS, f) com 52,50 mg e finalmente g) com 56,50 mg. Essas imagens evidenciam a forma da fratura: a resina epóxi parece ter se rompido antes das fibras, denotando que não houve uma boa dispersão dos nanotubos na matriz, os nanotubos ficaram afixados somente próximos às fibras e somente nessa região parece ter ocorrido o reforço no compósito.

¹⁹ Valores médios das curvas

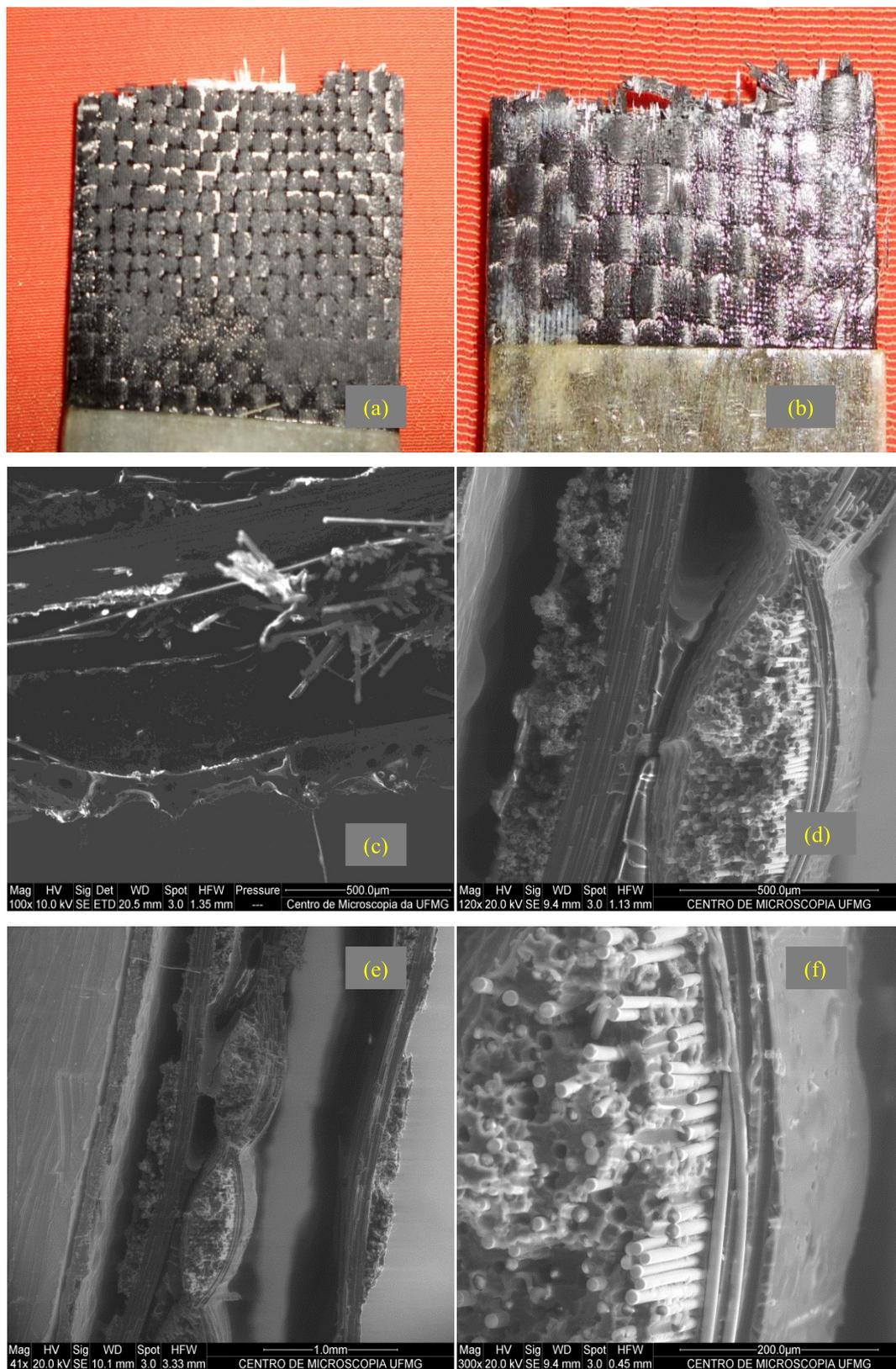


FIGURA 53– Fotografias dos CPs sem nanotubos após fratura (a) e com nanotubos (b). Imagens MEV dos CPs : c) sem nanotubos , d) com 67,75 mg de CNTs, e) com 52,50 mg e finalmente f) com 56,50 mg.

Através dos ensaios de tração as propriedades mecânicas foram obtidas individualmente em cada corpo de prova (TAB. 12). Posteriormente foi feita uma média referente à quantidade de nanotubos depositada conforme a TAB. 13. A FIG. 54 e a FIG. 55 trazem os gráficos em colunas dessas grandezas. Ressalta-se que a tensão de escoamento foi calculada apenas para comparação. Nos compósitos estudados nesse trabalho não existe limite de escoamento definido.

TABELA 12 – Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (PI dimensão A).

Grandeza	CP 01	CP 02	CP 03	CP 04	CP 05	CP 06
Força máxima (N)	4639,80	4481,91	5042,56	3254,30	3044,87	5094,11
Tensão máxima (MPa)	95,62	123,63	106,58	62,71	53,26	86,56
Tensão de escoamento (MPa)	48,23	69,44	51,44	36,96	30,74	19,03

TABELA 13 – Valores para forças e tensões médias dos CPs (PI dimensão A).

MÉDIA						
Quantidade de nanotubos (mg)	Força máxima (N)	Desvio padrão	Tensão máxima (MPa)	Desvio padrão	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão
00,00	5467,87	1235,60	266,67	51,36	260,53	16,71
64,75	4560,86	111,65	109,63	19,81	58,84	15,00
52,50	4148,43	1264,49	84,65	31,02	44,20	10,24
56,60	4069,00	1449,03	69,91	23,55	24,89	8,28

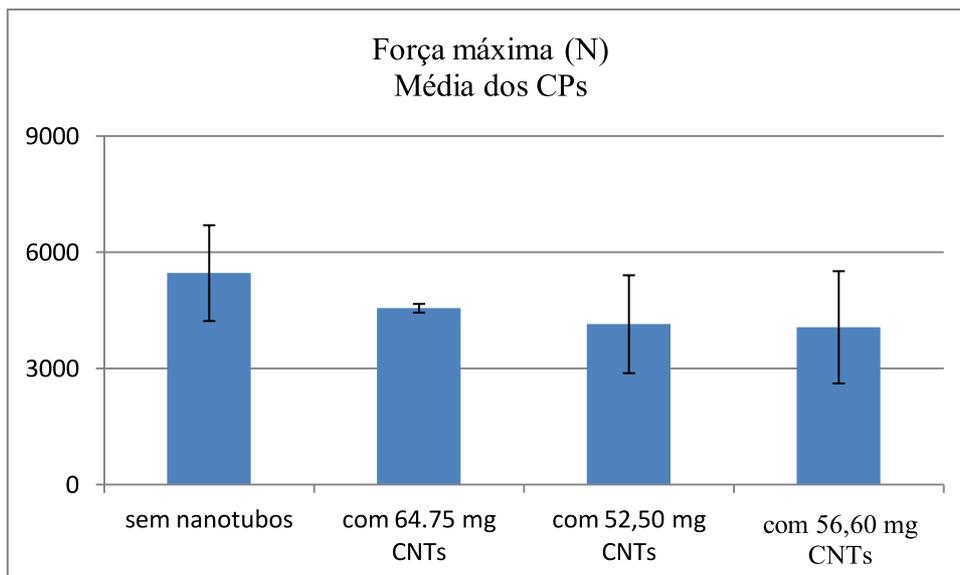


FIGURA 54– Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs (PI dimensão A).

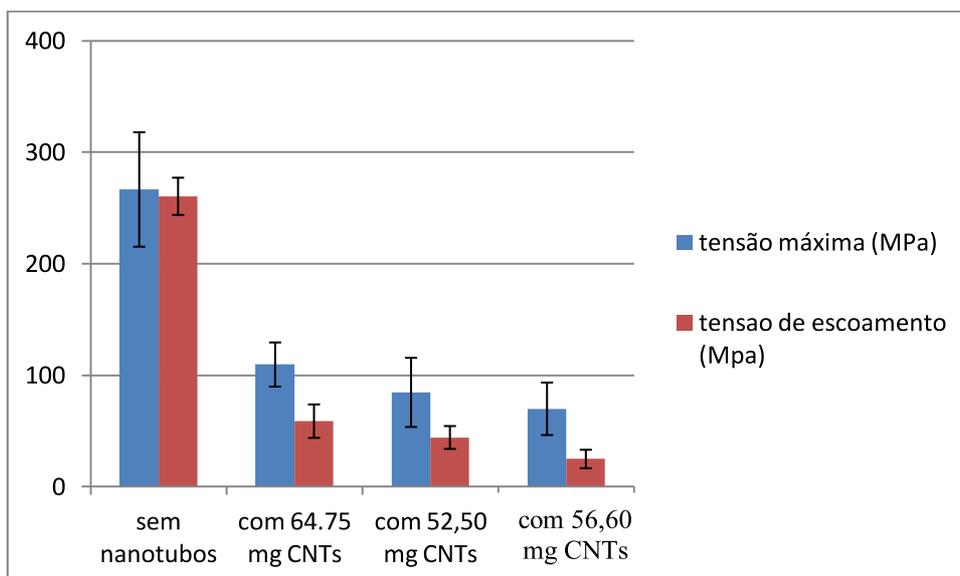


FIGURA 55 – Tensão máxima suportada pelo CPs e a tensão de escoamento (valores médios).
(PI dimensão A)

Percebe-se nitidamente que houve uma diminuição da força máxima suportada nos corpos de prova com nanotubos quando comparados ao compósito controle (sem deposição), nesse caso a principal razão para a redução da carga máxima, e também da drástica diminuição da tensão de escoamento foi o dano causado nas superfícies das fibras pelo catalisador, apesar do aumento de sua rigidez pela adição dos nanotubos de carbono.

A adição de nanotubos de carbono trouxe, como já era esperado, um aumento na rigidez (inclinação da curva força x deslocamento). No entanto, o dano causado pelo catalisador nas fibras parece ser independente da quantidade de nanotubos depositado, pois a falha ocorreu para um deslocamento entre 1,2 e 1,4 mm, um valor praticamente constante. Uma análise dos CPs pós-fratura dos ensaios de tração revelaram uma informação ainda mais importante, uma fraca adesão entre a resina epóxi e as fibras laterais desses CPs. Por esse motivo foram feitos novos compósitos com uma largura maior. Essa é provavelmente a principal razão para falhas com deslocamentos tão próximos.

5.3.2 Análises dos corpos e prova produzidos por P I na dimensão B.

Produziram-se então corpos de prova na dimensão B (comprimento: 160 mm, largura: 40 mm e também com espessura variável, dependendo da quantidade de nanotubos depositada). Como a área do compósito foi maior, optou-se por aumentar a quantidade de nanotubos depositada na fibra de vidro, já que o efeito de borda lateral após a cura seria reduzido. As quantidades de nanotubos depositadas foram como descreve a TAB. 14.

TABELA 14 – Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (PI dimensão B).

Corpo de prova	Quantidade de CNTs depositada (mg)	Massa de CNTs em relação à massa total do CP (%)
07	136,50	2,39
08	136,50	2,37
09	185,25	3,32
10	185,25	3,28
11	206,30	3,64
12	206,30	3,61

As imagens mostradas na FIG. 56 evidenciam a forma da distribuição e dispersão de nanotubos na resina que compõe o corpo de prova. Os nanotubos se distribuíram com melhor homogeneidade nos corpos de prova com deposição de 136,50

mg e com 206,30 mg (FIG.56 a) e c) respectivamente), aderindo na resina epóxi sem se desprenderem da fibra. Enquanto que com a quantidade intermediária (185,25 mg) percebe-se a formação de uma região de aglomeração de nanotubos (FIG. 56 (b)), sugerindo que a adesão/forma de distribuição dos nanotubos à resina ocorre de forma aleatória.

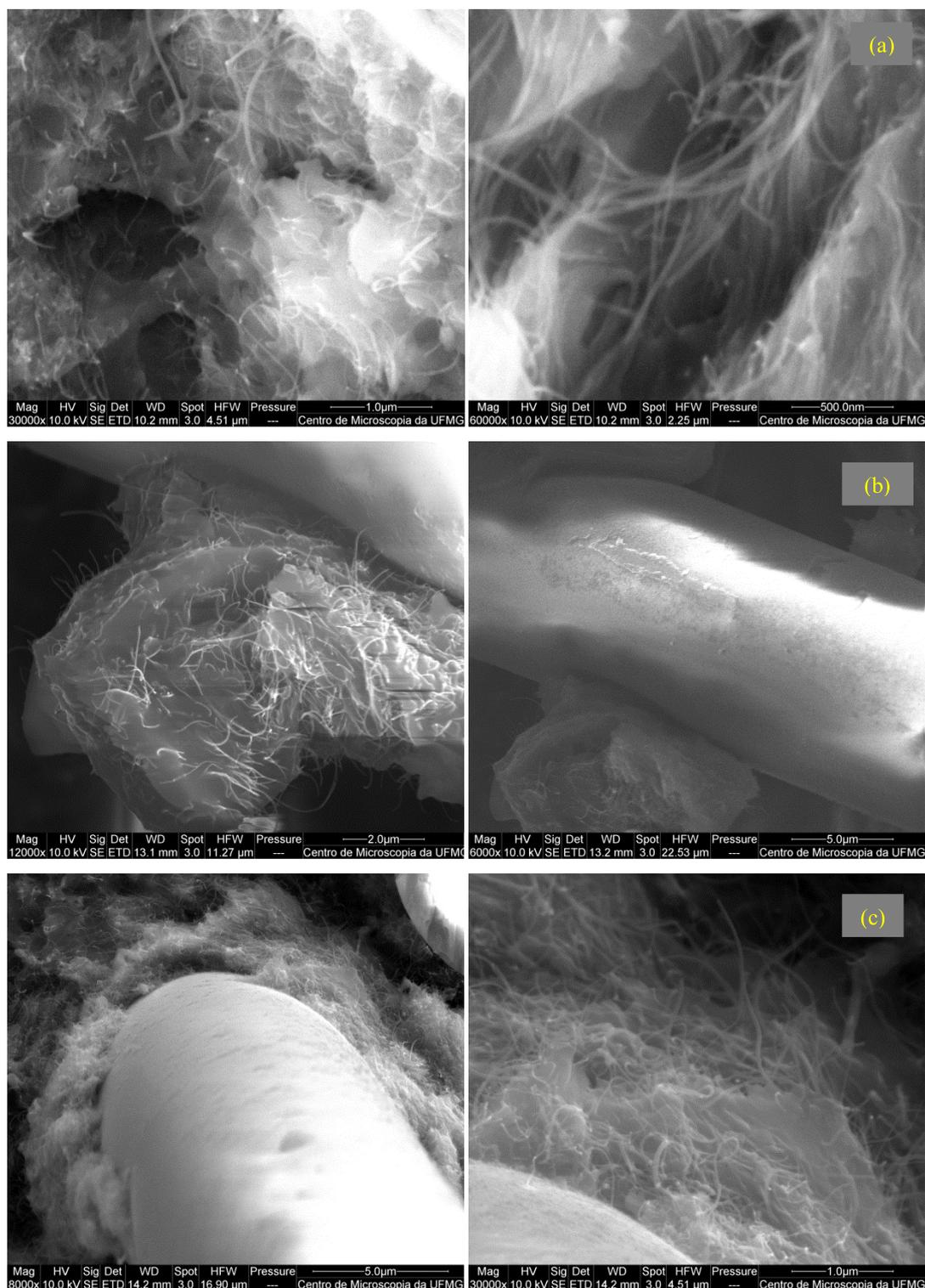


FIGURA 56 – Imagens MEV dos CPs: a) com 136,50 mg de CNTs, b) com 185,25 mg de CNTs e c) com 206,60 mg de CNTs. (CARLEY et al., 2013)

Nesse novo conjunto de corpos de prova novos ensaios de tração axial foram realizados, como no anterior. As propriedades mecânicas desejadas individualmente em cada corpo de prova foram aferidas (TAB. 15). Posteriormente foi feita uma média dessas propriedades referente à quantidade de nanotubos depositada conforme a TAB. 16. As FIG. 57 e 58 trazem os gráficos em colunas dessas grandezas.

TABELA 15 – Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (PI dimensão B).

Propriedade	CP 07	CP 08	CP 09	CP 10	CP 11	CP 12
Força máxima (N)	8367,74	4175,82	6898,48	8274,30	10004,56	9875,68
Tensão máxima (MPa)	80,69	34,15	70,99	82,14	34,12	87,49
Tensão de escoamento (MPa)	6,22	6,35	67,18	80,37	33,07	64,10

TABELA 16 – Valores para forças e tensões em relação à média dos CPs (PI dimensão B).

MÉDIA						
Quantidade de nanotubos (mg)	Força máxima (N)	Desvio padrão	Tensão máxima (MPa)	Desvio padrão	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão
00,00	12143,09	2308,00	291,12	68,17	284,25	67,48
136,50	6271,78	2964,14	57,42	32,91	6,35	0,09
185,25	7586,39	972,85	76,57	7,88	73,78	9,33
206,30	9940,12	91,13	60,81	37,74	48,59	21,94

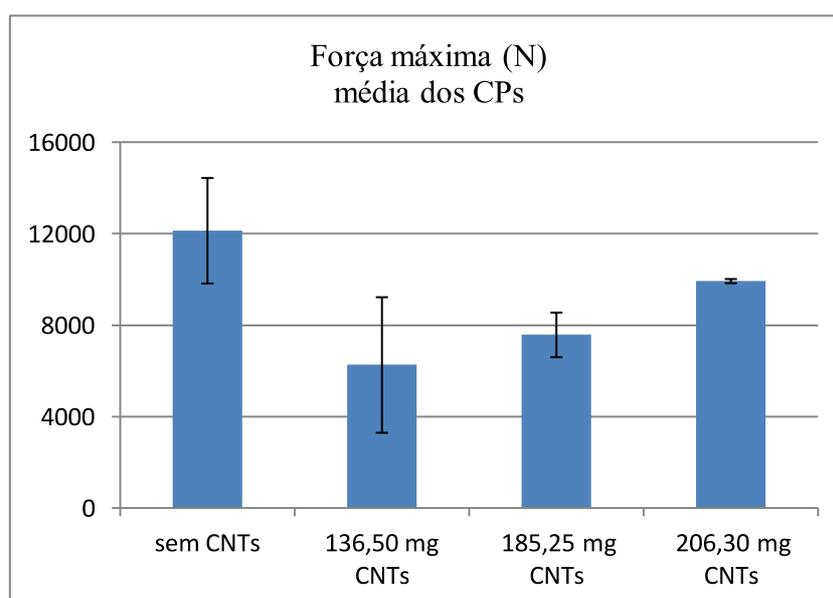


FIGURA 57 – Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs (PI dimensão B).

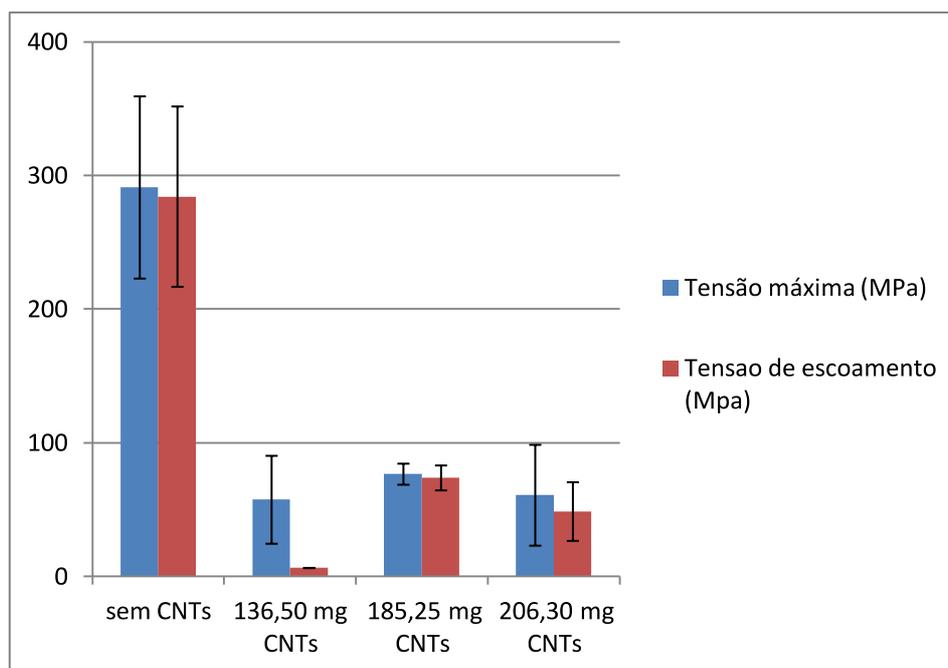


FIGURA 58 – Tensão máxima suportada pelo CPs e a tensão de escoamento (valores médios), (PI dimensão B).

De forma similar ao primeiro ensaio, houve uma diminuição da força máxima suportada pelos compósitos com nanotubos introduzidos como reforço. O aumento da área de borda do compósito melhorou a aderência da resina nessa região. Entretanto esse procedimento parece não ter melhorado a resistência do compósito comparativamente com o tamanho anterior, já que outras propriedades como a tensão máxima suportada e a tensão de escoamento também diminuíram nos compósitos com nanotubos em relação ao compósito controle (sem nanotubos). Percebeu-se uma diminuição significativa da rigidez dos compósitos reforçados por nanotubos (FIG.59), todos esses CPs apresentaram menor rigidez do que o compósito sem nanotubos. Também não ocorreu mudança significativa da concavidade das curvas com nanotubos em relação ao compósito controle como no ensaio anterior, sugerindo que o aumento da deposição em massa dos nanotubos não foi suficiente para compensar o aumento da área útil do ensaio.

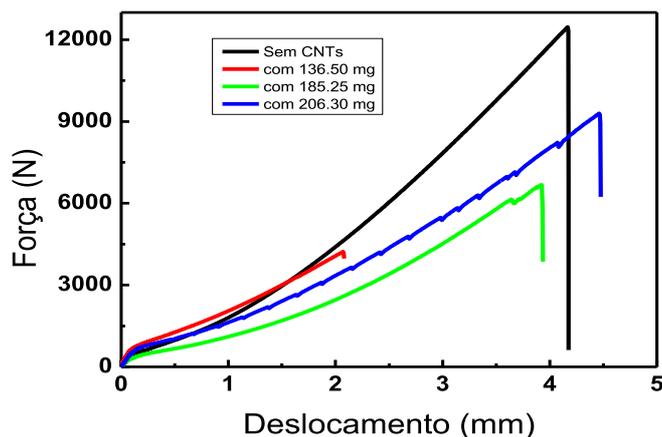


FIGURA 59 – Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. valores médios por quantidade depositada (PI dimensão B).

5.4 Análises dos corpos de prova produzidos por P II.

Foram produzidos corpos de prova segundo o procedimento P II com as quantidades de nanotubos depositadas conforme a TAB. 17 a seguir. Como a fibra de vidro era bem mais fina e maleável, houve um enrijecimento, que por sua vez provocou certo esfacelamento de toda a sua superfície após a deposição do catalisador. Esse efeito foi ainda maior após a deposição dos nanotubos. Por esse motivo foi mais difícil controlar a quantidade depositada, o que explica os valores não sequenciais da TAB. 17.

TABELA 17 – Quantidade de nanotubos depositada em relação ao CP (P II).

Corpo de prova	Quantidade de CNTs depositada (mg)	Massa de CNTs em relação à massa total do CP (%)
13	133,50	2,41
14	133,50	2,39
15	130,25	2,34
16	130,25	2,35
17	88,50	1,66
18	88,50	1,63

Devido ao comportamento das fibras durante o processo de deposição dos nanotubos parece ter havido um desprendimento dos nanotubos das fibras do tecido de fibra de vidro, o que dificultou em muito localizá-los durante observação no

microscópio eletrônico de varredura. Somente na amostra referente ao CP 18, os nanotubos puderam ser observados (FIG. 60).

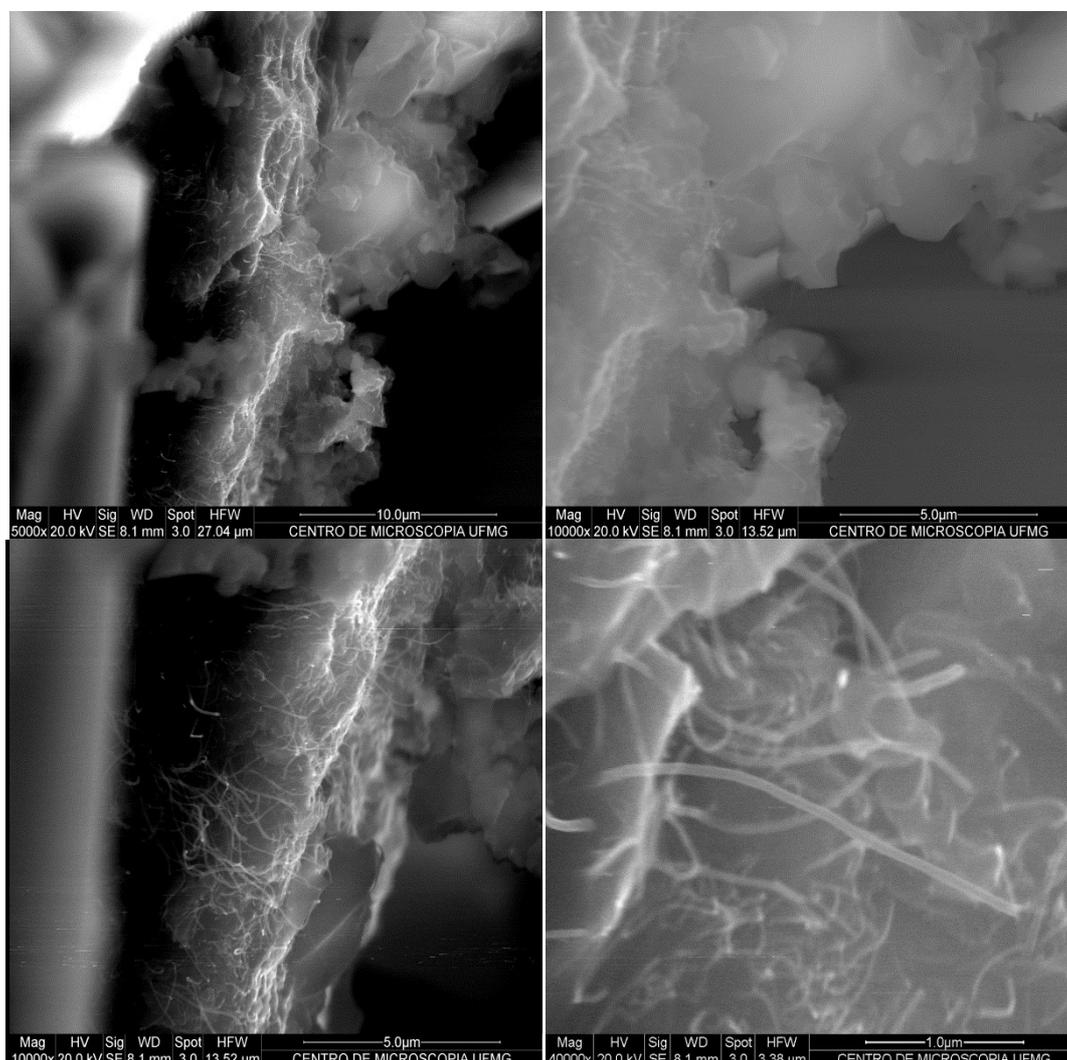


FIGURA 60 – Imagens MEV do CP 18, com deposição de 88,50 mg de CNTs.

Nesse CP, os nanotubos parecem estar bem dispersos na resina de uma forma geral, sem tantas aglomerações como no processo anterior, apesar da constatação que sua aderência às fibras constituintes do tecido foi menor após o processo de montagem do compósito. Observa-se aqui (FIG. 61) uma nítida diferença na forma da resina nas camadas centrais (interfaces), dos compósitos. Enquanto que naquele sem nanotubos (FIG. 61 (c)) houve uma menor aderência e homogeneidade da resina com as fibras, nas demais (FIG. 61 (c), (d), (e) e (f)), a introdução dos nanotubos nas camadas interlaminares parece ter provocado uma melhor aderência da resina nas fibras,

mostrando um melhor resultado dessa característica justamente na ultima imagem (f), onde foi apurada uma maior força de resistência (TAB. 19).

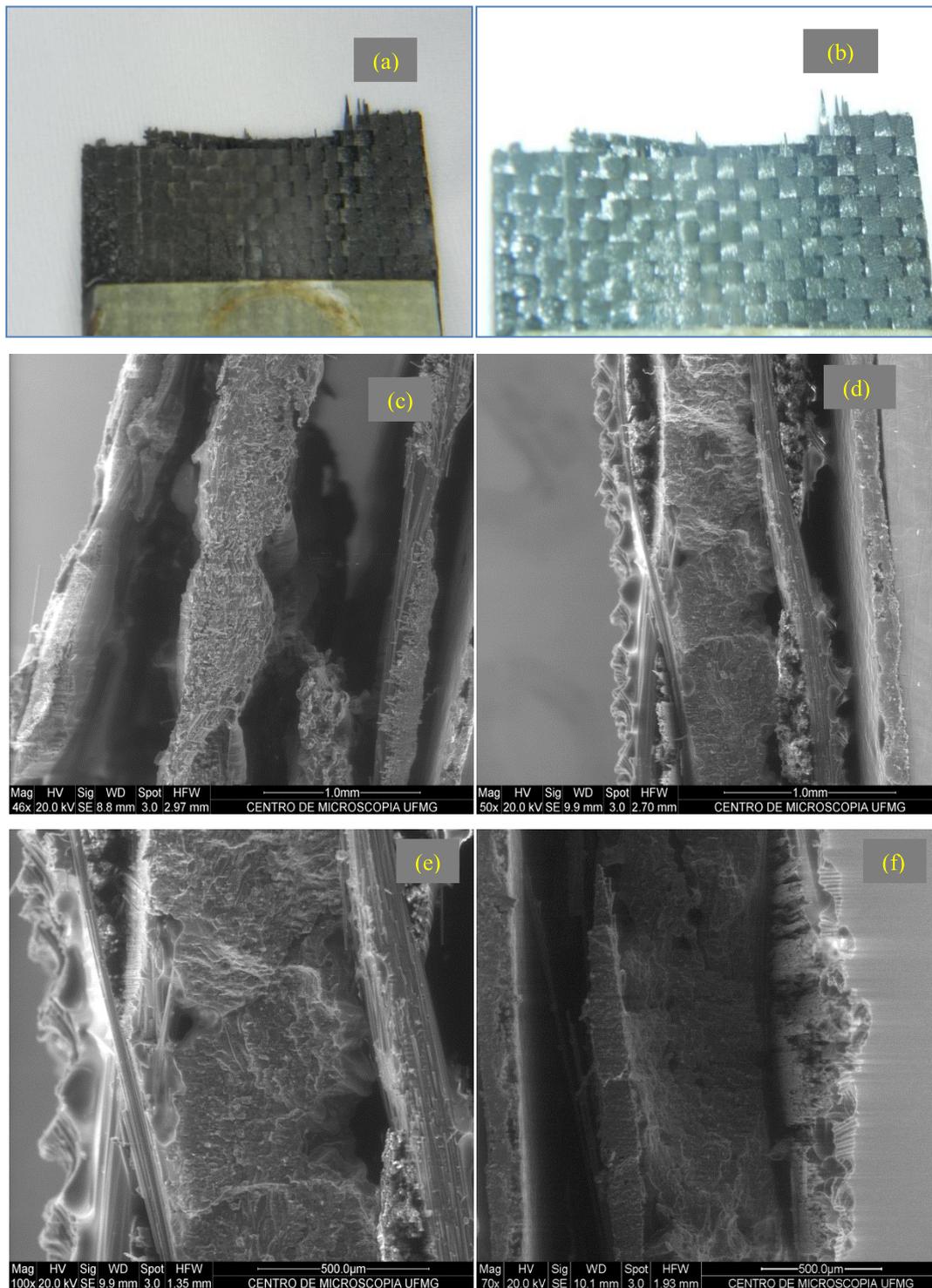


FIGURA 61 – Fotografias dos CPs sem CNTs após fratura (a) e com nanotubos (b). Imagens MEV dos CPs: c) sem nanotubos, d) com 133,50 mg de CNTs, e) com 130,00 mg e finalmente f) com 88,50 mg.

Essa característica, nesse CP, promoveu um aumento da força máxima de resistência, na média de aproximadamente 12,27 %, conforme as TAB. 18 e 19 e os gráficos das FIG. 62 e 63 evidenciam.

TABELA 18 – Valores nominais para forças e tensões em relação ao CP (P II).

Propriedade	CP 13	CP 14	CP 15	CP 16	CP 17	CP 18
Força máxima (N)	8928,39	12553,23	9385,92	13819,50	13220,20	14802,24
Tensão máxima (MPa)	154,55	224,42	149,60	273,29	262,57	254,37
Tensão de escoamento (MPa)	150,57	221,11	146,50	267,69	257,87	249,92

TABELA 19 – Valores para forças e tensões em relação à média dos CPs (P II).

Quantidade de CNTs (mg)	Força máxima (N)	Desvio padrão	Tensão máxima (MPa)	Desvio padrão	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão
0,00	12480,00	1470,00	354,40	45,22	280,10	29,01
133,50	10470,81	2563,15	189,49	49,41	185,84	49,88
130,25	11589,21	3135,01	211,45	87,46	207,10	85,69
88,50	14011,22	1118,67	258,47	5,80	253,90	5,62

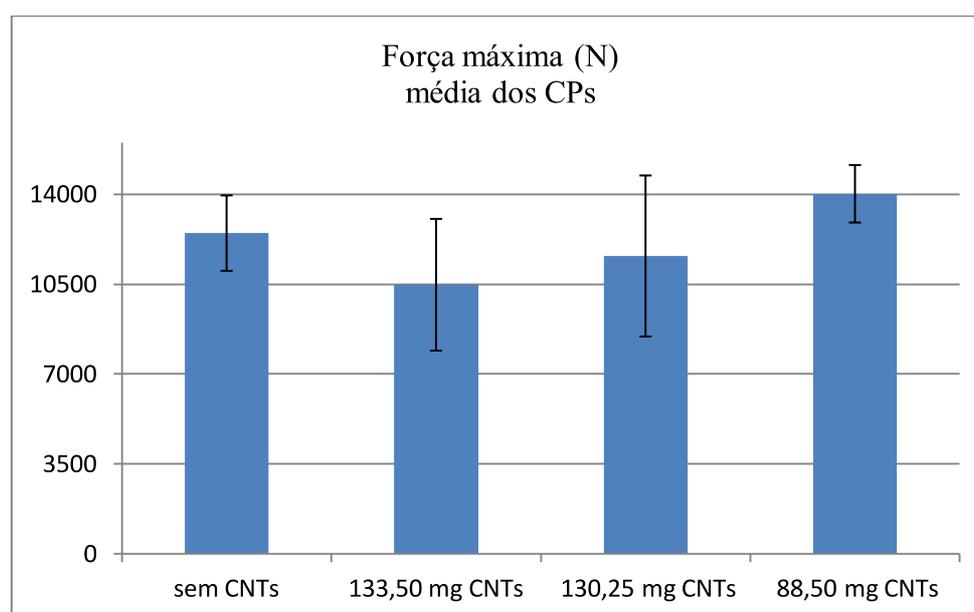


FIGURA 62 – Força média de resistência dos CPs sem e com CNTs. (P II).

Em contraste com os 2 primeiros ensaios, não houve uma diminuição tão significativa da força máxima suportada pelos compósitos com nanotubos quando comparados com os compósitos controle, inclusive 3 corpos de prova com nanotubos obtiveram valores superiores àqueles do compósito controle (CPs 16, 17 e 18). Na média a terceira deposição (88,50 mg de CNTs) que provocou o aumento da força de resistência em 12,27 % (FIG. 63). Quanto à inclinação das curvas (sem aumento de rigidez), não houve mudança significativa entre elas como no primeiro ensaio.

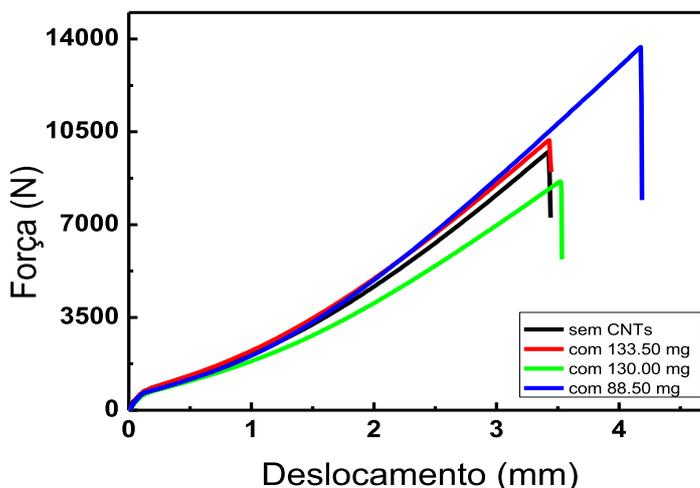


FIGURA 63– Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. Valores médios por quantidade depositada (P II).

Nota-se também que os valores das tensões aferidas não diminuíram tão drasticamente no terceiro ensaio quando comparado com o segundo. A tensão de escoamento sofreu a menor queda comparativamente com os ensaios anteriores, conforme se verifica pela TAB. 20 e pela FIG. 64. Acredita-se que o fato da fibra de vidro ter quase que totalmente se fragmentado trouxe um benefício: a melhor distribuição das estruturas de reforço (nanotubos) junto à resina epóxi e uma constatação: a de que existe uma quantidade adequada de deposição em massa para que esse reforço seja mais efetivo, não necessariamente com uma quantidade de nanotubos tão grande.

TABELA 20 – Valores para tensões em relação à média dos CPs dos ensaios de FV (ensaios PI e PII).

Propriedade	P I - A		P I - B		P II	
	Sem CNTs	Com CNTs	Sem CNTs	Com CNTs	Sem CNTs	Com CNTs
Tensão máxima (MPa)	267	132	218	59	354	219
	Diminuição de 51%		Diminuição de 73%		Diminuição de 62%	
Tensão de escoamento (MPa)	261	43	284	34	280	215
	Diminuição de 85%		Diminuição de 88%		Diminuição de 33%	

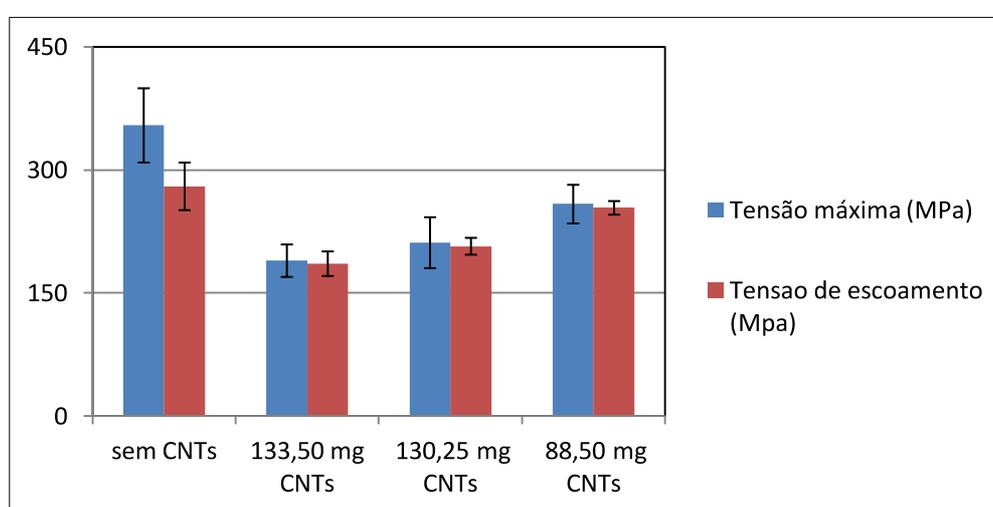


FIGURA 64 – Tensão máxima suportada pelos CPs e a tensão de escoamento (valores médios). (P II).

5.5 Análises dos corpos de prova produzidos por P III.

5.5.1 Análises dos corpos de prova produzidos por P III na dimensão A.

Produziram-se corpos de prova na dimensão A (comprimento: 160 mm, largura: 25 mm, para todas as fibras usadas na montagem do compósito) de acordo com o procedimento P III. As fibras centrais dos compósitos foram então crescidas com 50 mg de nanotubos crescidos diretamente sobre as fibras de carbono.

Através da análise visual das fibras após a deposição constatou-se que não houve uma boa dispersão desses nanotubos nesse material, formando aglomerados sem

uniformidade, possivelmente devido à forma da tecidura da FC, com muito mais fios do que FV. Realizou-se então os ensaios de tração também para esse tipo de compósito para aferir suas propriedades como os demais já realizados. A TAB. 21 fornece os valores para essas propriedades, na média, para os compósitos com nanotubos e controle, enquanto que a FIG. 65 ilustra com gráficos essas propriedades.

TABELA 21 – Valores para força máxima e tensões (valores médios por CPs) (P III dimensão A).

Quantidade de CNTs (mg)	Força máxima (N)	Desvio padrão	Tensão máxima (MPa)	Desvio padrão	Tensão de escoamento (MPa)	Desvio padrão
00,00	12480,00	1782,00	383,20	52,14	343,60	47,46
50,00	10470,81	1649,00	256,40	30,06	251,00	33,31

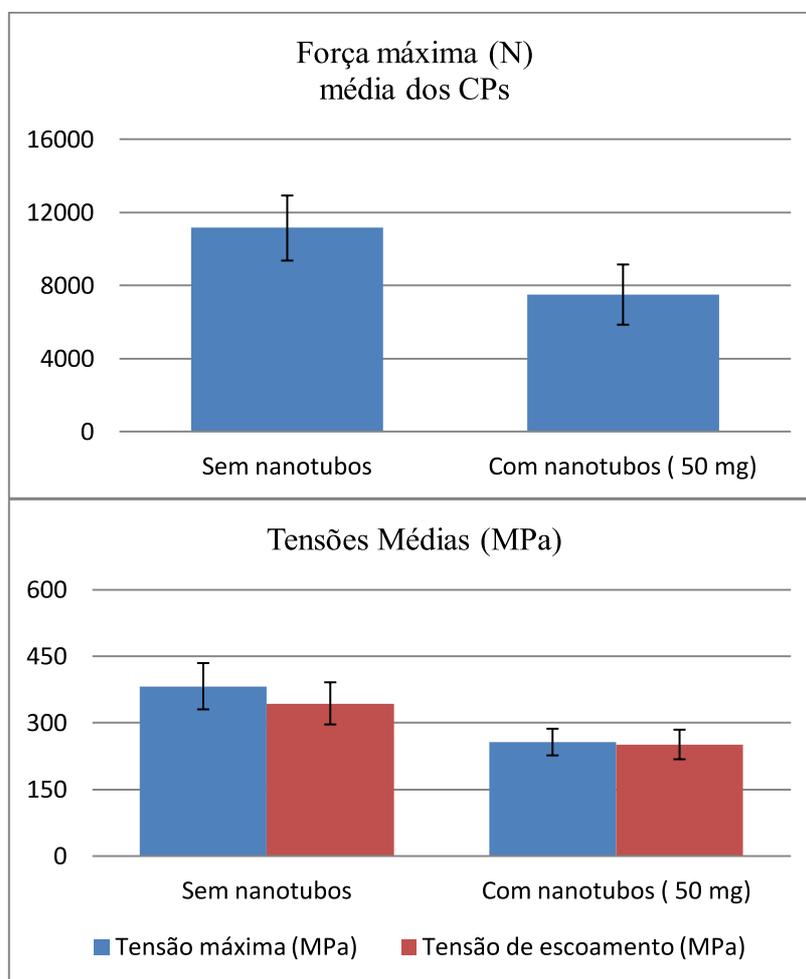


FIGURA 65 – força e tensões para CPs sem e com 50 mg de nanotubos (P III dimensão A).

Com a dispersão de uma menor quantidade de deposição e em valor fixo (50 mg), buscava-se estabelecer se haveria uma grande variabilidade das propriedades em

cada compósito teste, o que não se confirmou. Houve para todos os casos um decréscimo significativo do valor da força máxima de resistência (na média 33% menor do que os compósitos controle). Ocorreu também, uma diminuição menos acentuada, das tensões (para a tensão máxima: houve uma diminuição de 395,24 MPa para 256,4 MPa (menos 35,12 %) e para a tensão de escoamento de 354,20 MPa para 251,00 MPa (menos 29,14 %), em relação aos compósitos sem e com nanotubos, respectivamente. Quanto à rigidez (FIG. 66), ocorreu uma mudança significativa das curvas e de suas concavidades sugerindo que a introdução dos nanotubos em uma maior área afetou significativamente a rigidez das matrizes. Por ser em uma menor quantidade de reforço em peso (50 mg) em relação à nova área da manta de FC central utilizada (160 mm por 25 mm), o ataque ácido dos catalisadores pode ter sido maior (durante o processo de adição do catalisador a fibra de vidro pode ter sido danificada), afetando consideravelmente a resistência dessa fibra, fazendo com que a rigidez desses compósitos nanomodificados logo fosse menor e também, redução da força máxima suportada com a adição dos nanotubos.

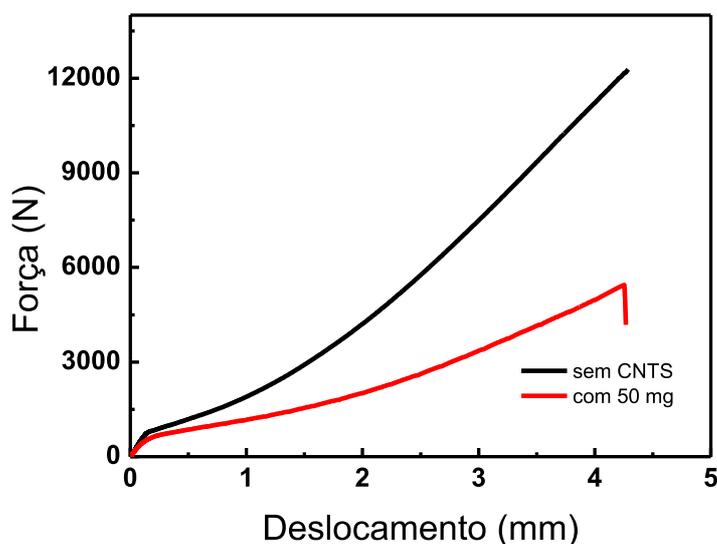


FIGURA 66 – Gráfico de força por deslocamento de CPs sem e com CNTs. Valores médios por quantidade depositada (P III dimensão A).

Em todos os compósitos desenvolvidos até essa etapa do estudo (em todos os casos houve crescimento direto sobre as fibras centrais), parece ter havido uma dificuldade de reticulação eficiente do sistema epóxi, possivelmente devido a densidade das florestas crescidas nessas fibras (PUTZ et al., 2008), o que conseqüentemente

prejudicou a melhora das propriedades mecânicas de interesse aferidas. Esse fato combinado com o ataque químico do catalisador ácido empregado combinado com a formação de aglomerados resina/epóxi comprometeu o desempenho mecânico desses compósitos. Por esse motivo foram testadas formas alternativas de introdução dessas partículas nanométricas de reforço.

5.5.2 Análises dos corpos e prova produzidos por P III na dimensão B.

5.5.2.1 – compósitos com e sem orifícios centrais com nanotubos “pintados”.

5.5.2.1.1 – compósitos com e sem orifícios centrais com nanotubos “pintados” em uma das faces da FC com nanotubos.

Produziu-se corpos de prova na dimensão B (comprimento: 160 mm, largura: 40 mm, para todas as fibras usadas na montagem do compósito) de acordo com o procedimento P III. As fibras centrais dos compósitos foram então “pintadas” em uma face da fibra com 50 mg de nanotubos dispersos em álcool. Buscando identificar o efeito de concentradores de tensões em orifícios circulares, esse procedimento de fabricação foi realizado em compósitos sem orifícios (S/O, S/F – sem furos) e também em compósitos com orifícios de diâmetros(d) de 5 mm, 10 mm e 15 mm, todos esses CPs possuíam a largura de 40 mm. Primeiramente foram feitas imagens MEV de uma pequena área dessas fibras para constatar a adesão dos nanotubos ao seu tecido, conforme a FIG. 67.

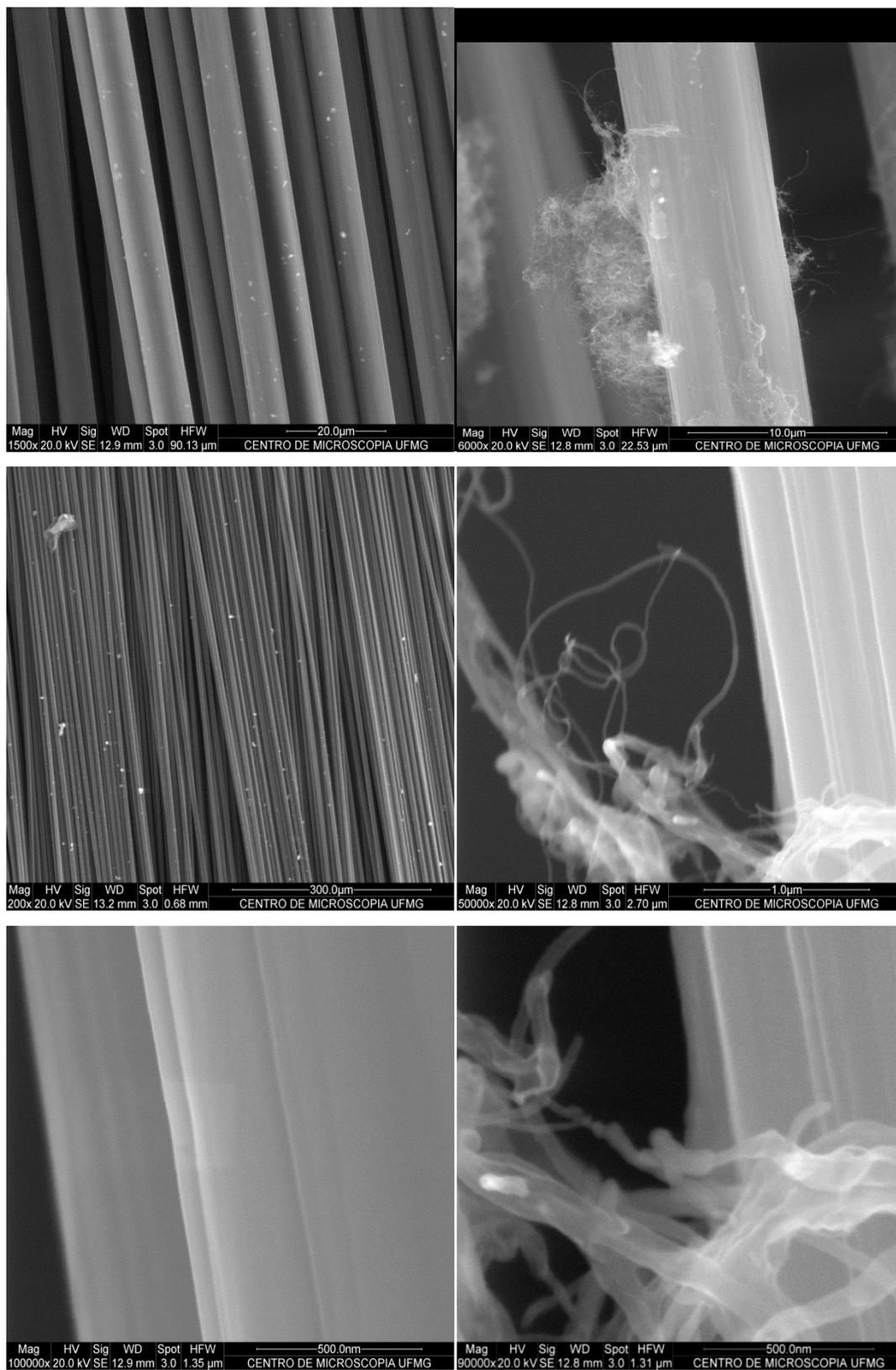


FIGURA 67 – imagens MEV para FC sem nanotubos (coluna a esquerda da figura) e com 50 mg de nanotubos pintados (coluna da direita da figura).

Os nanotubos depositados em menor quantidade não se dispersaram de maneira uniforme sobre o tecido da fibra de carbono. Houve certa aglomeração em pontos próximos das fibras, possivelmente devido ao processo de secagem do álcool no material. Apesar desse comportamento, como os nanotubos não foram crescidos diretamente no material espera-se que eles se soltem das fibras e promovam uma melhor dispersão/adesão à matriz epóxi do compósito, o que pode melhorar o seu efeito de reforço no nanocompósito obtido. A FIG. 68 mostra fotografias e imagens de CPs após a fratura provocada nos ensaios de tração para os CPs com orifícios de 5 mm (b- com CNTs, d – sem CNTs, f – com CNTs) e de 15 mm (a- sem CNTs, c – sem CNTs, e- com CNTs). As fotografias mostram as falhas justamente na região onde o concentrador de tensões provoca o maior aumento da tensão de ruptura (à altura do diâmetro perpendicular a tração axial que foram submetidos). Já os compósitos com deposição de 50 mg de CNTs parecem possuir uma melhor distribuição de resina em relação às fibras principalmente no CP de diâmetro 15 mm (figura d e f), quando se compara o compósito controle com aquele com nanotubos depositados, a incidência de espaços vazios, no compósito sem deposição também foi maior.

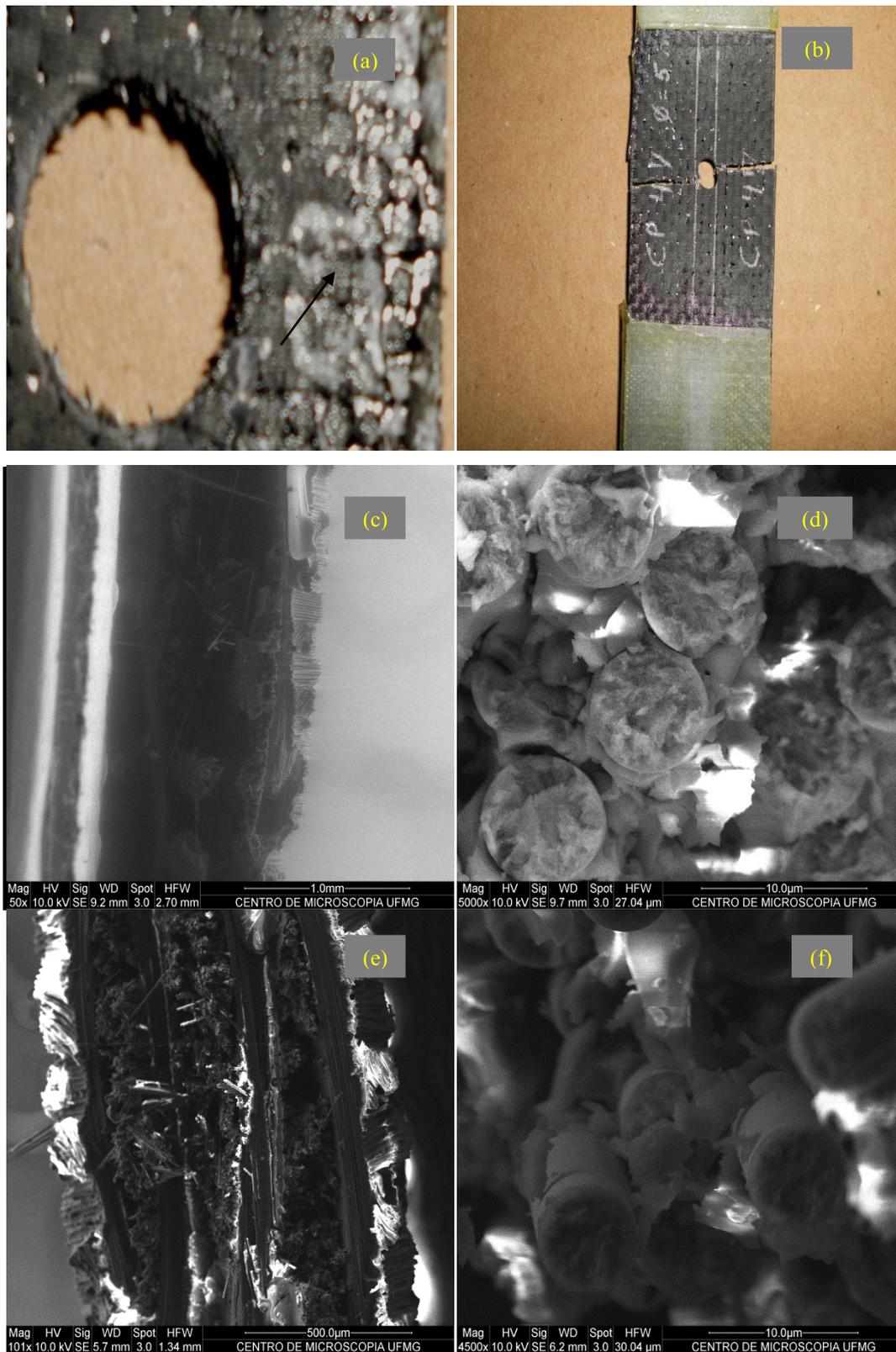


FIGURA 68– Fotografias e imagens MEV para CPs com orifícios com e sem CNTs.

Realizados os ensaios de tração axial nesses compósitos observaram-se resultados ainda não encontrados nos ensaios anteriores, como um significativo aumento da força máxima de resistência dos compósitos com nanotubos depositados em relação aos compósitos controle (no caso sem furos centrais), conforme a TAB. 22 e TAB. 23 e os gráficos da FIG. 69 e da FIG.70.

TABELA 22 – Valores para força em compósitos sem e com nanotubos pintados (P III dimensão B).

CP	Diâmetro do orifício central	Força máxima(N) sem nanotubos	Força máxima (N) com nanotubos (50 mg)
CP 01	S/O	10407,32	14670,13
CP 02	S/O	6225,06	14795,80
CP 03	5 mm	13407,08	11483,50
CP 04	5 mm	11680,04	12608,00
CP 05	10 mm	11399,72	11963,59
CP 06	10 mm	9982,01	11167,73
CP 07	15 mm	7575,11	6856,59
CP 08	15 mm	5983,74	9237,71

TABELA 23 – Valores médios para força em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B).

Média da força máxima (N)				
Diâmetro do orifício central	Sem nanotubos	Desvio padrão	Com nanotubos (50 mg)	Desvio padrão
S/O	8316,19	2957,30	14732,97	88,86
5 mm	12543,56	1221,20	12045,75	795,14
10 mm	10690,87	1002,47	11565,66	562,76
15 mm	6774,43	1125,27	8047,15	1683,71

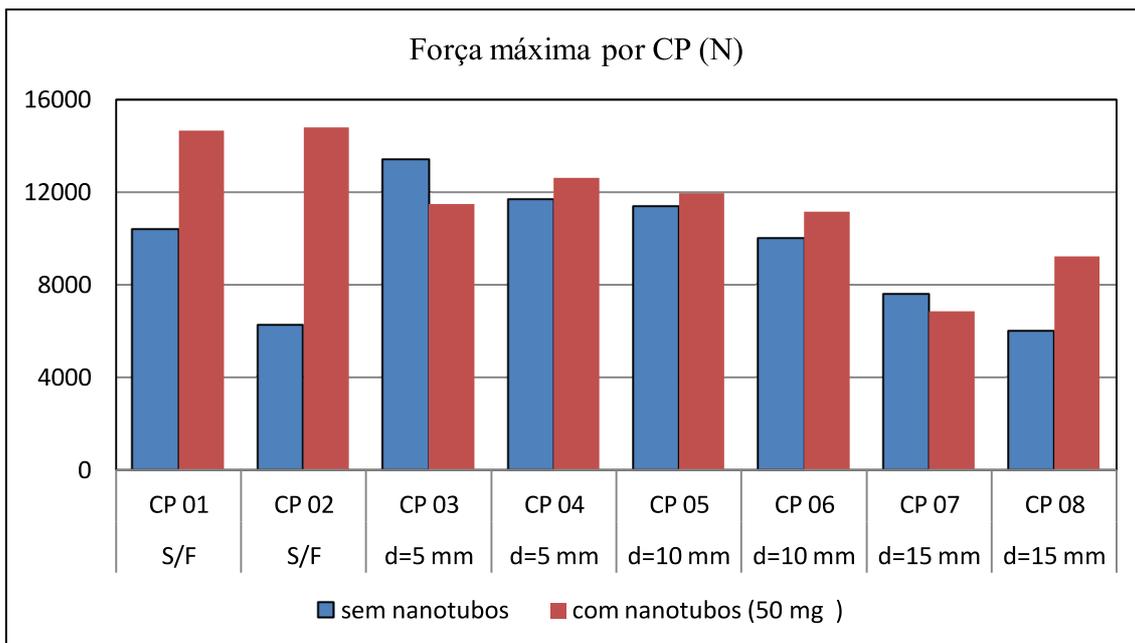


FIGURA 69 – Gráfico de força por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B).

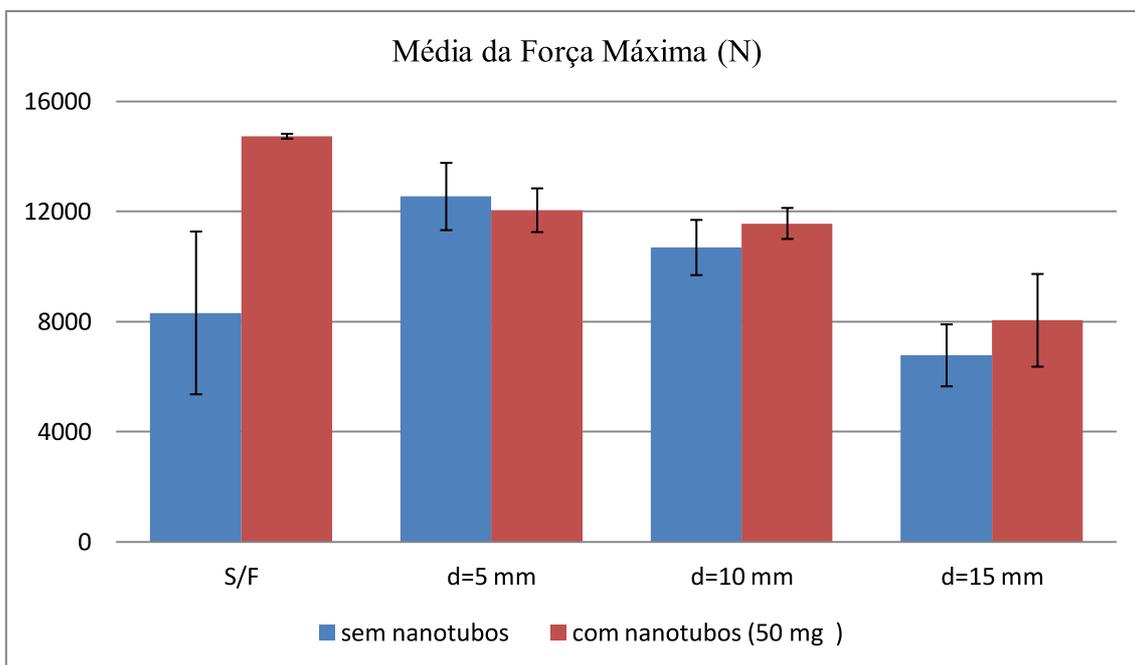


FIGURA 70 – Gráfico de força média por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B).

Nos corpos de prova sem orifício, o aumento da força máxima de resistência foi de 77,16 % quando os nanotubos pintados foram introduzidos no compósito evidenciando uma melhor condição de reforço dessas nanopartículas quando o nanotubo deixou de ser crescido diretamente sobre as fibras. Quanto aos CPs com orifícios

centrais, constata-se que com o aumento do orifício (portanto com maior influência do concentrador de tensão), maior é o valor do incremento no valor da força dos compósitos reforçados por nanotubos de carbono em comparação com os compósitos controle (sem nanotubos). No caso do compósito com orifício de diâmetro $d=5$ mm houve uma diminuição da força 3,97 %, já no compósito com $d= 10$ mm houve um ganho no valor da força máxima de 8,18 % e para o diâmetro $d= 15$ mm o aumento foi de 18,79 %. A FIG 71 mostra o comportamento da curva força por deslocamento para compósitos sem e com nanotubos pintados em corpos de prova sem furos, já a FIG 72 tem essa informação comparando compósitos com orifício de $D=15$ mm com e sem nanotubos pintados.

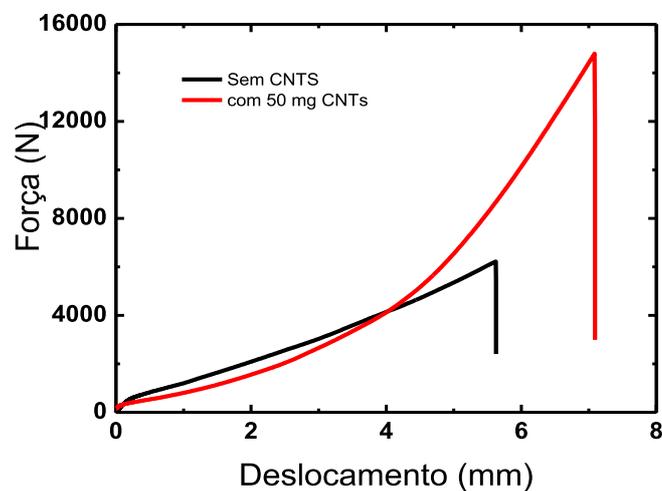


FIGURA 71 – Gráfico de força por deslocamento para CPs sem e com CNTs pintados (P III dimensão B).

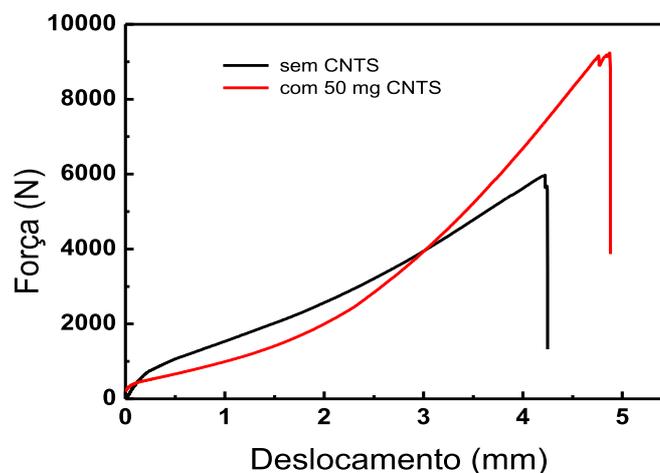


FIGURA 72 – Gráfico de força por deslocamento para CPs com orifício central de 15 mm, sem e com CNTs pintados (P III dimensão B).

Informações sobre o comportamento das tensões: máxima e de escoamento nesses compósitos também foram diferentes daquelas obtidas nos ensaios anteriores, aqui não houve diminuição de seus valores em todos os CPs com nanotubos em comparação com os compósitos controle. Para a tensão máxima essas informações estão detalhadas na TAB. 24 e TAB. 25 e nos gráficos presentes na FIG. 73 e FIG. 74.

TABELA 24 – Valores para Tensão máxima em compósitos sem e com CNTS pintados (P III dimensão B).

CP	Diâmetro do orifício central	Tensão máxima (MPa)	
		Sem CNTS	Com CNTS (50 mg)
CP 01	S/O	134,97	292,99
CP 02	S/O	211,09	316,86
CP 03	5 mm	258,89	219,65
CP 04	5 mm	238,77	243,89
CP 05	10 mm	222,11	231,57
CP 06	10 mm	203,86	217,75
CP 07	15 mm	142,22	135,79
CP 08	15 mm	107,94	169,04

TABELA 25 – Valores médios para a Tensão máxima em compósitos sem e com CNTS pintados (P III dimensão B).

Média da Tensão máxima (MPa)				
Diâmetro do orifício central	Sem nanotubos	Desvio padrão	Com nanotubos (50 mg)	Desvio padrão
S/F	173,03	53,82	304,93	16,88
5 mm	248,83	14,23	231,77	17,14
10 mm	212,99	12,90	224,66	9,77
15 mm	125,08	24,24	152,42	23,51

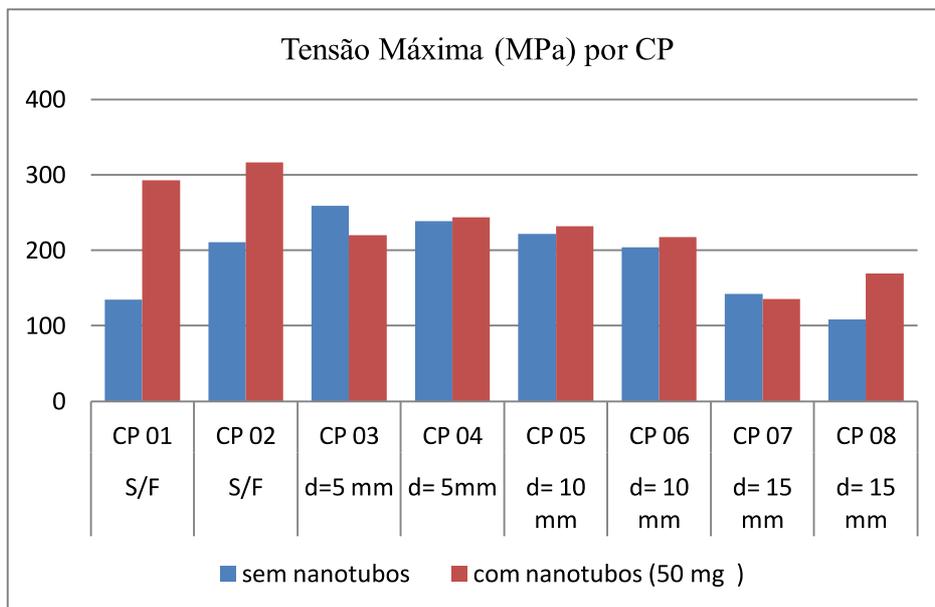


FIGURA 73 – Gráfico da tensão máxima por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B).

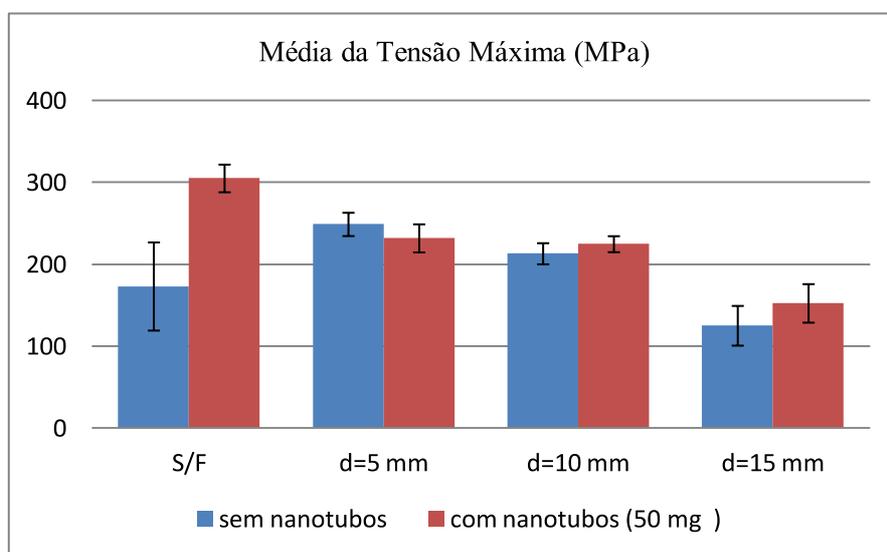


FIGURA 74 – Gráfico da tensão máxima média por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B).

Percebe-se uma semelhança no comportamento das alterações dos valores das tensões e das forças. Quando comparados os CPs sem orifício central sem e com nanotubos depositados, houve um aumento da tensão máxima, na média dos CPs, de 76,23 %. No caso dos compósitos com orifícios, para aqueles com diâmetro $d=5$ mm houve uma redução de 6,86 %, nos de diâmetro $d=10$ mm houve um aumento de 5,48 %

e finalmente para os com diâmetro de 15 mm o acréscimo ocorreu em 21,86 %, o que já se esperava em virtude da dependência da tensão em relação à força. Outro fator de influência foi a homogeneidade das dimensões dos corpos de prova, uma vez que a pintura, em contraste com a deposição, não provocou alterações significativas na espessura das fibras centrais dos compósitos. O comportamento da tensão de escoamento nesses CPs também foi diverso do observado em todos os ensaios anteriores, mas com algumas semelhanças com o resultado obtido com a tensão máxima, conforme ilustram a TAB. 26 e a TAB. 27 e os gráficos presentes na FIG. 75 e na Fig. 76.

TABELA 26 – Valores para Tensão de escoamento em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B).

CP	Diâmetro do orifício central	TENSÃO DE ESCOAMENTO (MPa)	
		Sem nanotubos	Com nanotubos (50 mg)
CP 01	S/O	207,10	286,65
CP 02	S/O	267,05	310,51
CP 03	5 mm	255,11	216,52
CP 04	5 mm	224,05	240,52
CP 05	10 mm	87,57	228,96
CP 06	10 mm	201,93	214,72
CP 07	15 mm	113,14	113,21
CP 08	15 mm	16,15	164,06

TABELA 27 – Valores médios para a Tensão de escoamento em compósitos sem e com CNTs pintados (P III dimensão B).

Média da Tensão de escoamento (MPa)				
Diâmetro do orifício central	Sem nanotubos	Desvio padrão	Com nanotubos (50 mg)	Desvio padrão
S/F	237,08	42,39	298,58	16,87
5 mm	239,58	21,96	228,52	16,97
10 mm	144,75	80,86	221,84	10,07
15 mm	64,65	68,58	138,64	35,96

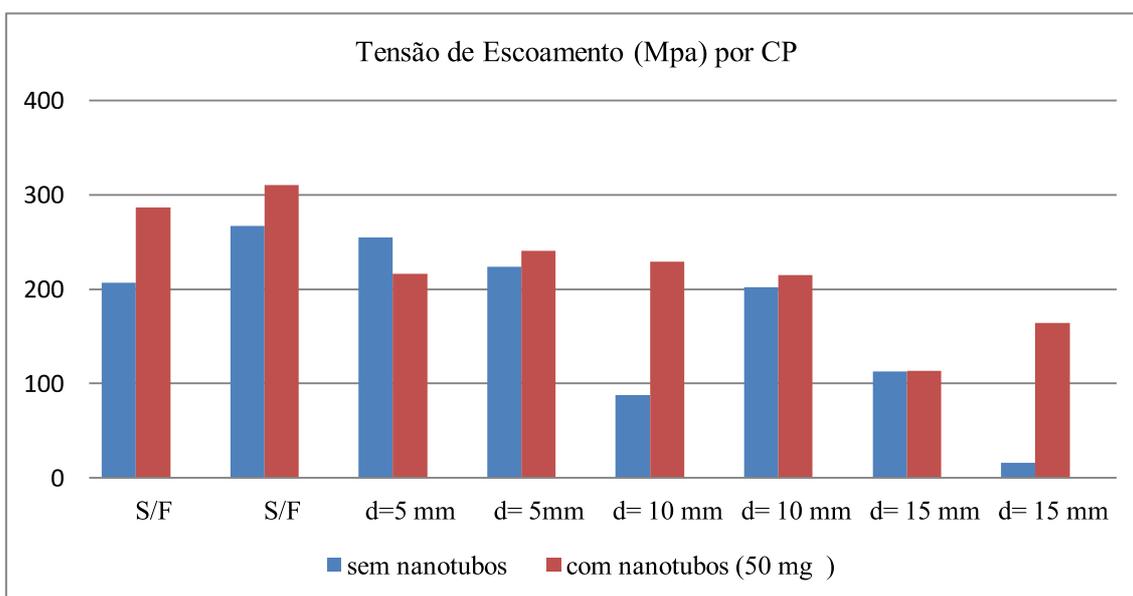


FIGURA 75 – Gráfico da tensão de escoamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados. (P III dimensão B).

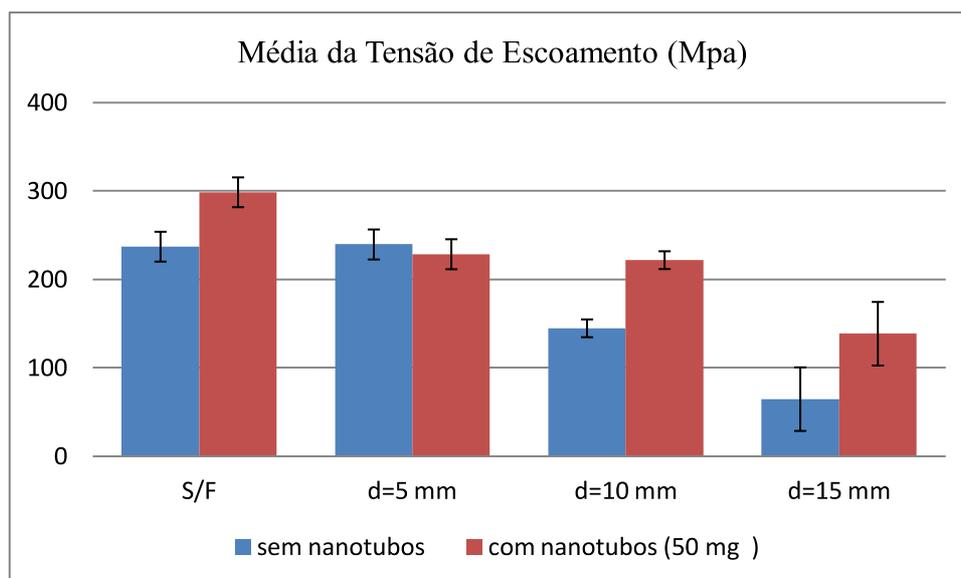


FIGURA 76 – Gráfico da tensão de escoamento média por tipo de CP sem e com CNTs pintados.
(P III dimensão B).

A tensão de escoamento, diferentemente da tensão máxima também é influenciada pelas fases elástica e plástica do material. Espera-se que quando um reforço adequado (com boa interação/dispersão com o material que a matriz é composta) é introduzido na matriz, o compósito teria então alteradas essas fases condizentes com a influência das características do reforço no compósito como um todo. Comparando os compósitos sem e com nanotubos introduzidos verificou-se para a tensão de escoamento um aumento de 25,94 % quando considerados os compósitos sem furos. Nos compósitos com furos, as relações foram as seguintes: diminuição de 4,62 % naqueles com diâmetro de 5 mm, aumento de 53,26 % para os de diâmetro 10 mm e finalmente um aumento considerável de 114,45 % naqueles com orifício central de diâmetro 15 mm (aqui novamente se verifica o efeito mais pronunciado da adição nos nanotubos à matriz quando o concentrador de tensões é maior – maior diâmetro do furo).

5.5.2.1.2 – compósitos sem orifícios centrais com nanotubos “pintados” nas duas faces da FC com nanotubos.

Fabricados corpos de prova na dimensão B (comprimento: 160 mm, largura: 40 mm, para todas as fibras usadas na montagem do compósito) de acordo com o procedimento P III. As fibras centrais dos compósitos foram então “pintadas” nas duas faces da fibra com 50 mg de nanotubos em cada lado, dispersos em álcool. Ensaios de tração axial foram realizados nesses compósitos e os resultados demonstraram um incremento das propriedades mecânicas do CP, mas um pouco menor do que aquelas aferidas quando a fibra era pintada apenas em uma só face. A TAB. 28, conjuntamente com a FIG. 77 ilustram essas informações.

TABELA 28 – Valores para força máxima em compósitos sem nanotubos e pintados em dois lados (P III dimensão B).

CP	Força máxima (N)	
	Sem nanotubos	Com 50 mg de nanotubos pintados de cada lado
CP 01	10407,32	14670,13
CP 02	6225,06	14795,80
Média	8361,19	14732,97
Desvio padrão	2957,30	4417,73

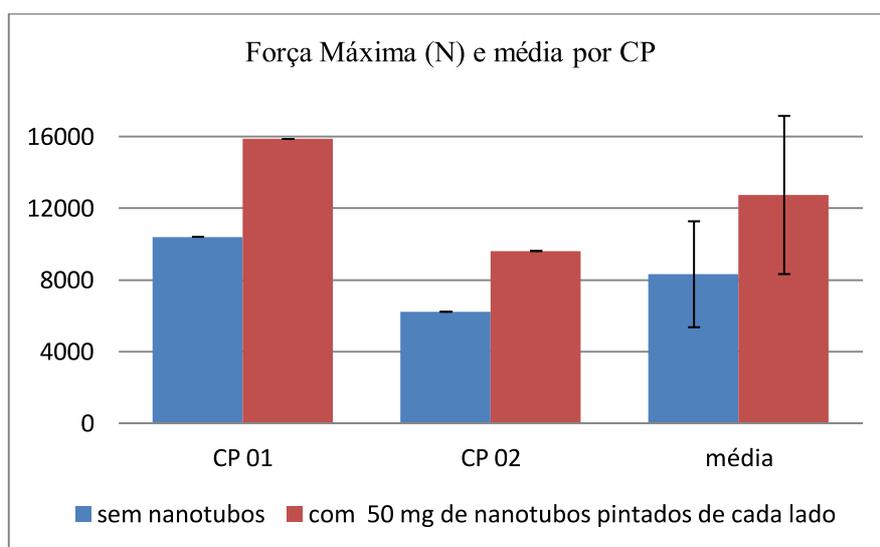


FIGURA 77 – Gráfico da força máxima e média por tipo de CP sem e com CNTs pintados em dois lados da fibra central do compósito. (P III dimensão B).

Observa-se um aumento considerável da força máxima suportada pelos CPs com nanotubos quando comparados com os CPs controle, no caso do primeiro, aumento de 40,96 % e no segundo de 137,68 %. Na média o aumento foi de 76,21 % (nos compositos pintados em somente uma face da fibra o aumento médio foi de 77,16 %). Essa diminuição do valor médio da força sugere que houve uma certa saturação. Apesar do aumento da força máxima suportada pelo CP com nanotubos, aumentando-se a quantidade de nanotubos não ocorreu um incremento correspondente no valor da força de resistência máxima (FIG. 78).

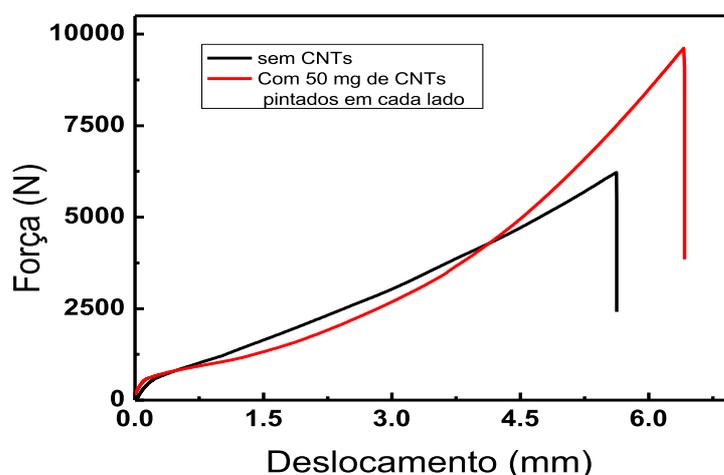


FIGURA 78 – Gráfico da força por deslocamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados nos dois lados da fibra central do compósito. (P III dimensão B).

Comportamento análogo ocorreu nos valores das tensões, a possível saturação ocorrida não fez com que a quantidade maior de nanotubos provocasse maior rigidez ou resistência aos compósitos, como mostram a TAB. 29 e a FIG. 79 e 80.

TABELA 29 – Valores para tensões CPs sem nanotubos e pintados em dois lados. (nominais e médios).
(P III dimensão B).

CP	Tensão máxima (MPa)		Tensão de escoamento (MPa)	
	sem nanotubos	com 50 mg de CNTs pintados de cada lado	sem nanotubos	com 50 mg de CNTs pintados de cada lado
CP 01	134,97	333,59	207,10	326,34
CP 02	211,09	207,70	267,05	203,60
Média	173,03	270,65	237,08	264,97
Desvio padrão	53,82	89,02	42,39	86,79

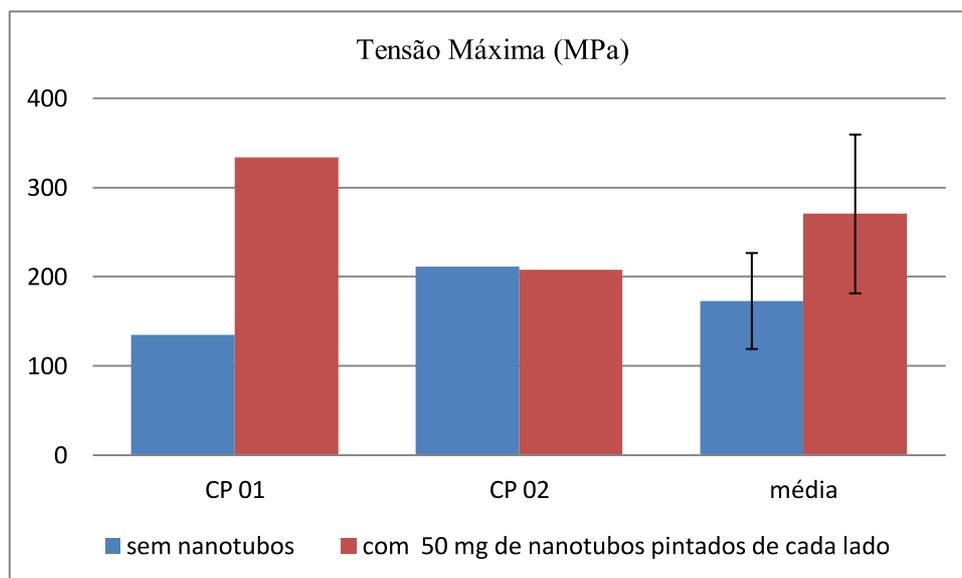


FIGURA 79 – Gráfico da tensão máxima por tipo de CP sem e com CNTs pintados nos dois lados da fibra central do compósito. (P III dimensão B).

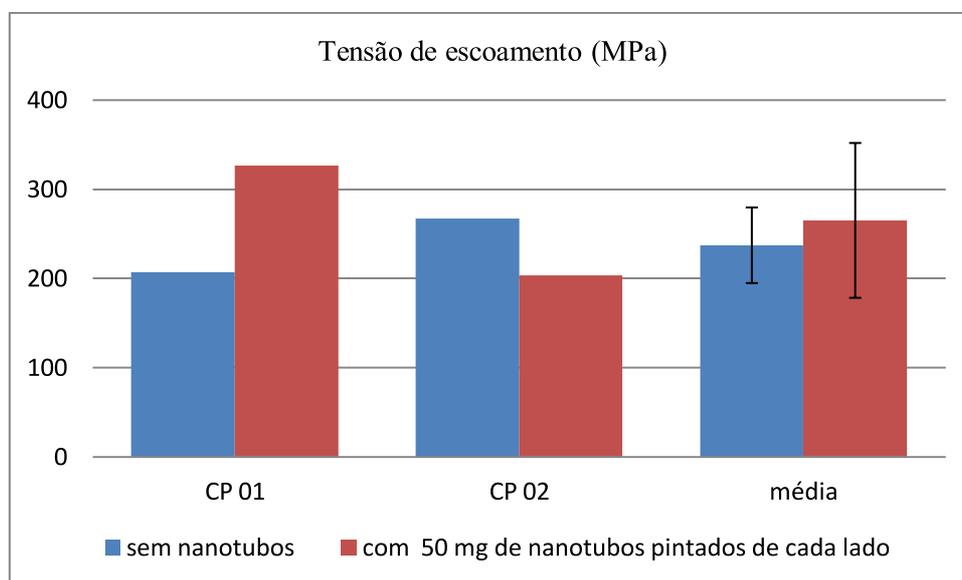


FIGURA 80 – Gráfico da tensão de escoamento por tipo de CP sem e com CNTs pintados dois lados da fibra central do compósito. (P III dimensão B).

A tensão máxima suportada pelos CPs sem nanotubos foi inferior àquela encontrada nos CPs com nanotubos: em média de 173,03 MPa, enquanto que naqueles com pintura nas duas faces o valor encontrado foi de 270,65 MPa, aumento de 56,42 % (com pintura em uma face o aumento foi de 76,23 %). Já a tensão de escoamento aumentou de 237,08 MPa para 264,97, incremento de 11,75 % (nos compósitos pintados de um lado da fibra central o aumento foi de 25,94 %). Como dito anteriormente parece ter havido também em relação às tensões a mesma saturação de nanotubos quando usados como reforço, ocorrida nos valores da força máxima.

5.5.2.2 – compósitos produzidos com resina nanomodificada.

Produziram-se então corpos de prova de acordo com o procedimento P III na dimensão B (comprimento: 160 mm, largura: 40 mm, para todas as fibras usadas na montagem do compósito). Foi então dispersa uma quantidade adequada de nanotubos de carbono de parede múltipla (aproximadamente 3,87 mg) na resina (antes de se adicionar o endurecedor), de forma que o sistema epóxi final tivesse uma concentração de 0,3 % de nanotubos em massa. Essa resina foi então utilizada de duas formas. No primeiro modo em todas as interfaces do compósito, e no segundo modo somente nas interfaces internas (centrais), nas exteriores foi usada a resina comum, sem nanotubos para esse caso.

5.5.2.2.1 – compósitos produzidos com resina nanomodificada em todas as interfaces do compósito.

Os corpos de prova produzidos com resina a 0,3 % em massa de nanotubos em todas as interfaces do compósito foram submetidos aos ensaios de tração como nos demais tipos de compósitos produzidos. Após esses ensaios foram feitas observações ao microscópio óptico e MEV, buscando melhor visualização das fraturas conforme a FIG. 81 (as duas primeiras imagens são de compósitos sem resina nanomodificada com nanotubos e as duas últimas com essa resina).

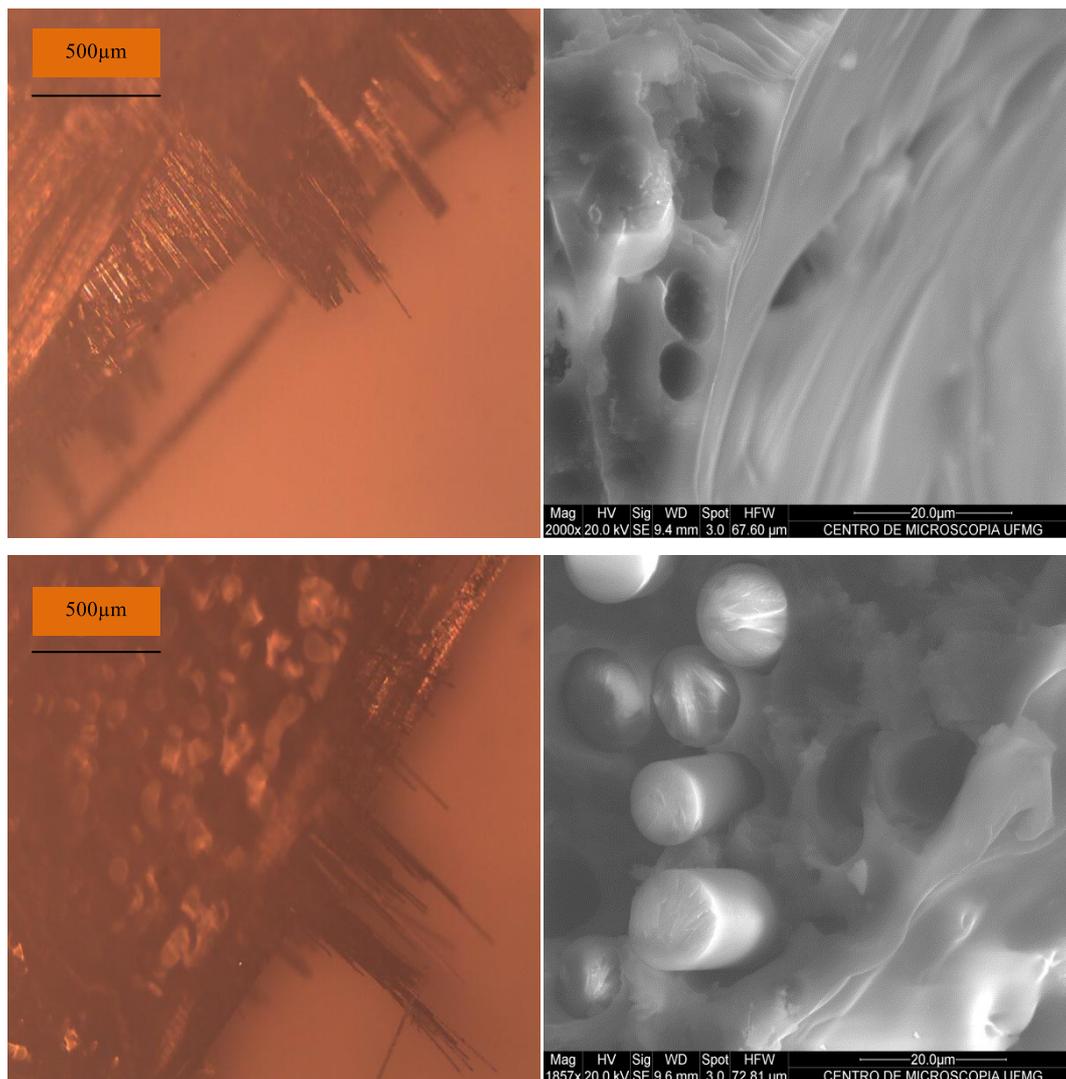


FIGURA 81 – Fotografias de compósitos com e sem resina nanomodificada em todas as interfaces após fratura no ensaio de tração axial.

O que se observa por essas imagens da FIG. 81 é que o fato da introdução da resina nanomodificada parece ter promovido uma melhor interação nanotubo/fibra/resina epóxi, nos compósitos sem nanotubos as fibras não aderiram tão bem à resina, o que pode ter provocado a falha prematura desses CPs assim fabricados.

Os resultados para os testes de força máxima suportada estão apresentados na TAB. 30. A representação gráfica desses dados está nas FIG. 82.

TABELA 30 – Valores para força máxima em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces.

CP	Força máxima (N)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	6225,06	18717,07
CP 02	10407,32	13036,54
Média	8361,19	15876,81
Desvio padrão	2957,30	4016,74

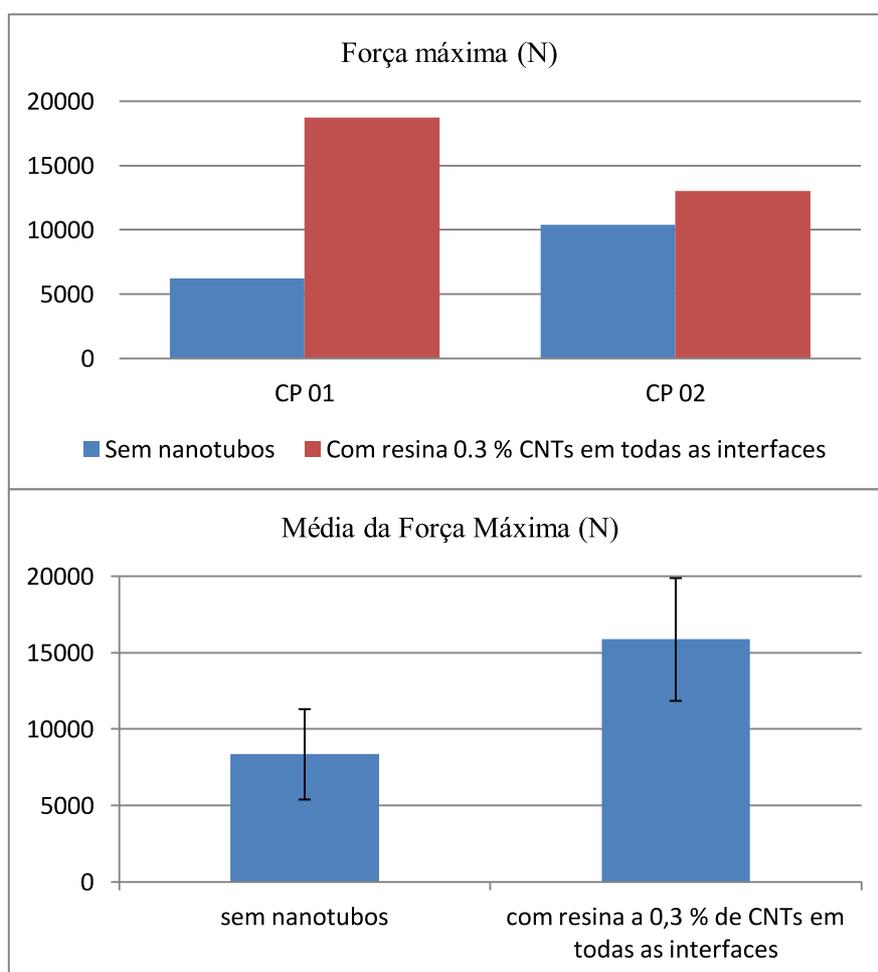


FIGURA 82 – Gráfico da força máxima por tipo de CP sem e com resina nanomodificada.

Pelas informações da Tabela 29 e da FIG. 82 observa-se que houve um aumento nominal das forças por corpo de prova e também na média, o que parece ter favorecido a dispersão do reforço na forma de nanotubos foi sua não adesão somente às fibras (principal característica de todos os ensaios anteriores). Como não foram crescidos nem pintados sobre as mesmas e sim dispersos diretamente sobre o sistema

adesivo epóxi, conseguiu-se aqui uma melhor distribuição desse material. Quando se consideram respectivamente os CPs sem e com nanotubos introduzidos por esse processo de fabricação constata-se que houve um aumento da força no primeiro compósito de 200,67 %, no segundo de 25,58 % e na média o valor foi de 89,89 %. O gráfico força por deformação da FIG. 83 mostra a grande diferença entre a força máxima nos casos sem e com deposição.

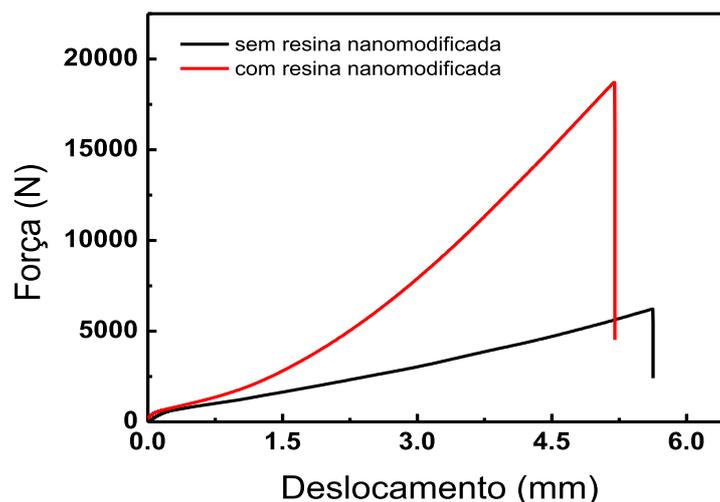


FIGURA 83– Gráfico da força por deslocamento para compósitos com e sem resina nanomodificada (todas as interfaces).

Um comportamento semelhante ao da força foi obtido para a tensão máxima em relação aos CPs, individualmente e também na média (TAB. 31 e FIG. 84). Houve um aumento da tensão máxima suportada, considerando os compósitos controle e com deposição de nanotubos, de 159,56 % no primeiro CP e de 26,17 % no segundo. Na média o aumento foi de 78,20 %.

TABELA 31 – Tensão máxima em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces.

CP	Tensão máxima (MPa)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	134,97	350,33
CP 02	211,09	266,34
Média	173,03	308,34
Desvio padrão	53,82	59,39

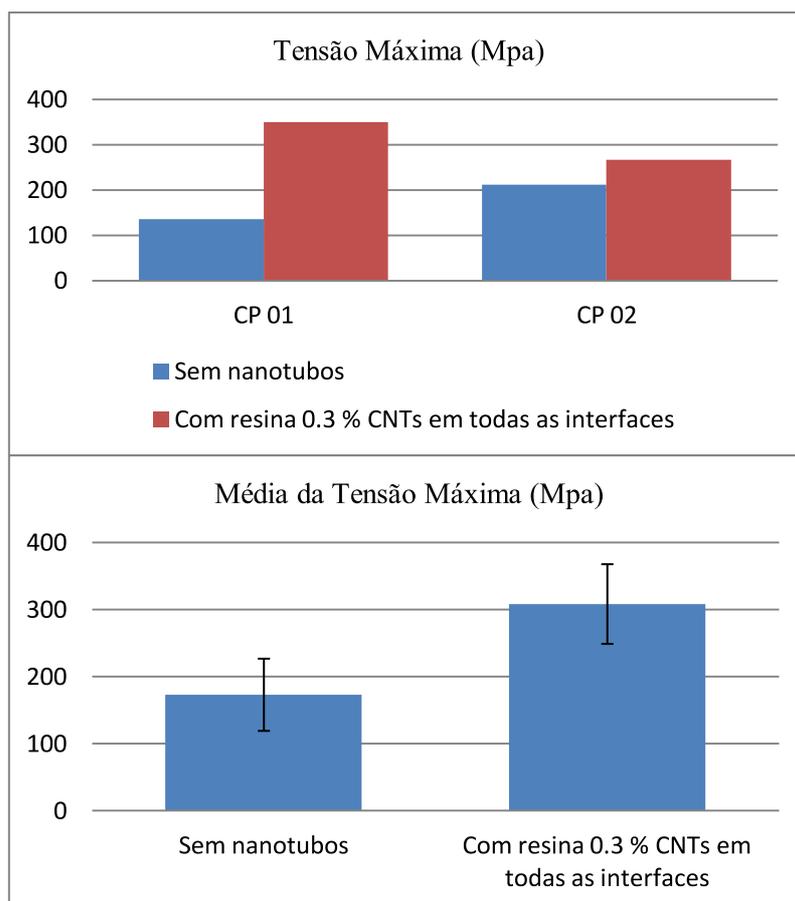


FIGURA 84 – Gráfico da tensão máxima e média por tipo de CP sem e com resina nanomodificada (todas as interfaces).

Em relação à tensão de escoamento houve um menor acréscimo para os valores nominais, considerando novamente os CPs sem e com nanotubos introduzidos, sugerindo que não houve grande mudança nas suas propriedades físicas e de rigidez. Na média o aumento foi de 27,98 % (TAB. 32 e FIG. 85).

TABELA 32 – Tensão de escoamento em compósitos com resina nanomodificada em todas as interfaces.

CP	Tensão de escoamento (MPa)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	207,1	344,86
CP 02	267,05	261,98
Média	237,08	303,42
Desvio padrão	42,39	58,61

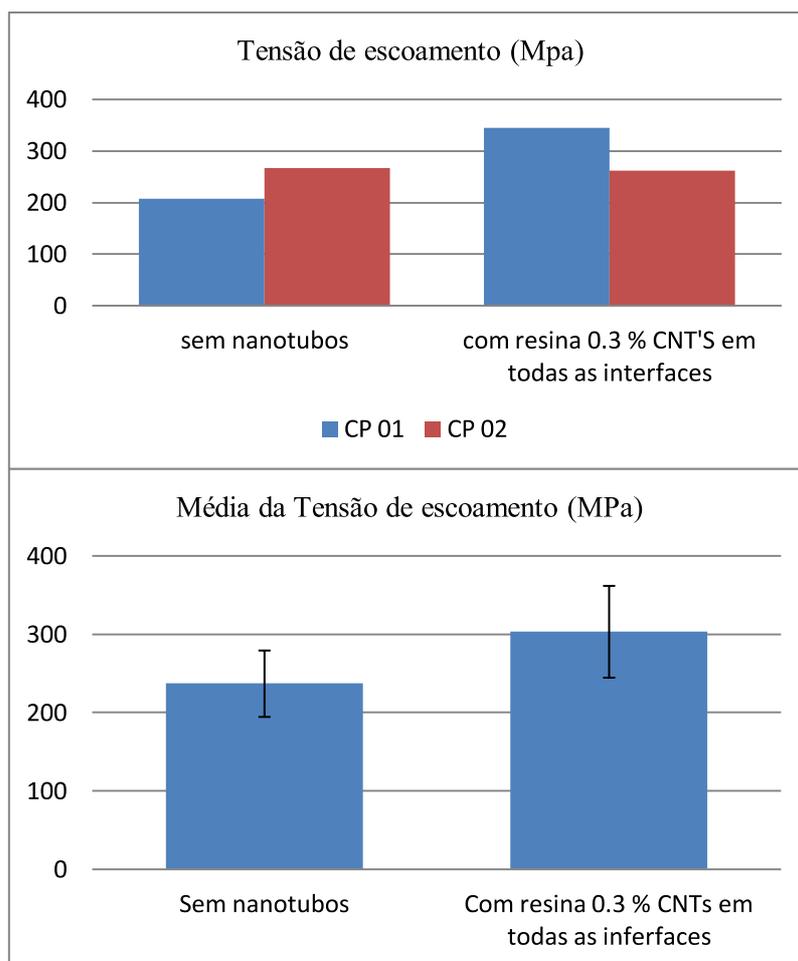


FIGURA 85 – Gráfico da tensão de escoamento nominal e média por tipo de CP sem e com resina nanomodificada em todas as interfaces.

5.5.2.2.2 – compósitos produzidos com resina nanomodificada somente nas interfaces centrais do compósito.

O último tipo de corpo de prova fabricado nesse trabalho foi com resina a 0.3 % em massa de nanotubos somente nas interfaces centrais do compósito, nas demais foi utilizada resina comum. Após a realização dos ensaios de tração, processaram-se imagens desses CPs para identificar possíveis diferenciações na forma da fratura comparando aqueles sem nanotubos na resina com aqueles que a possuíam (FIG. 86).

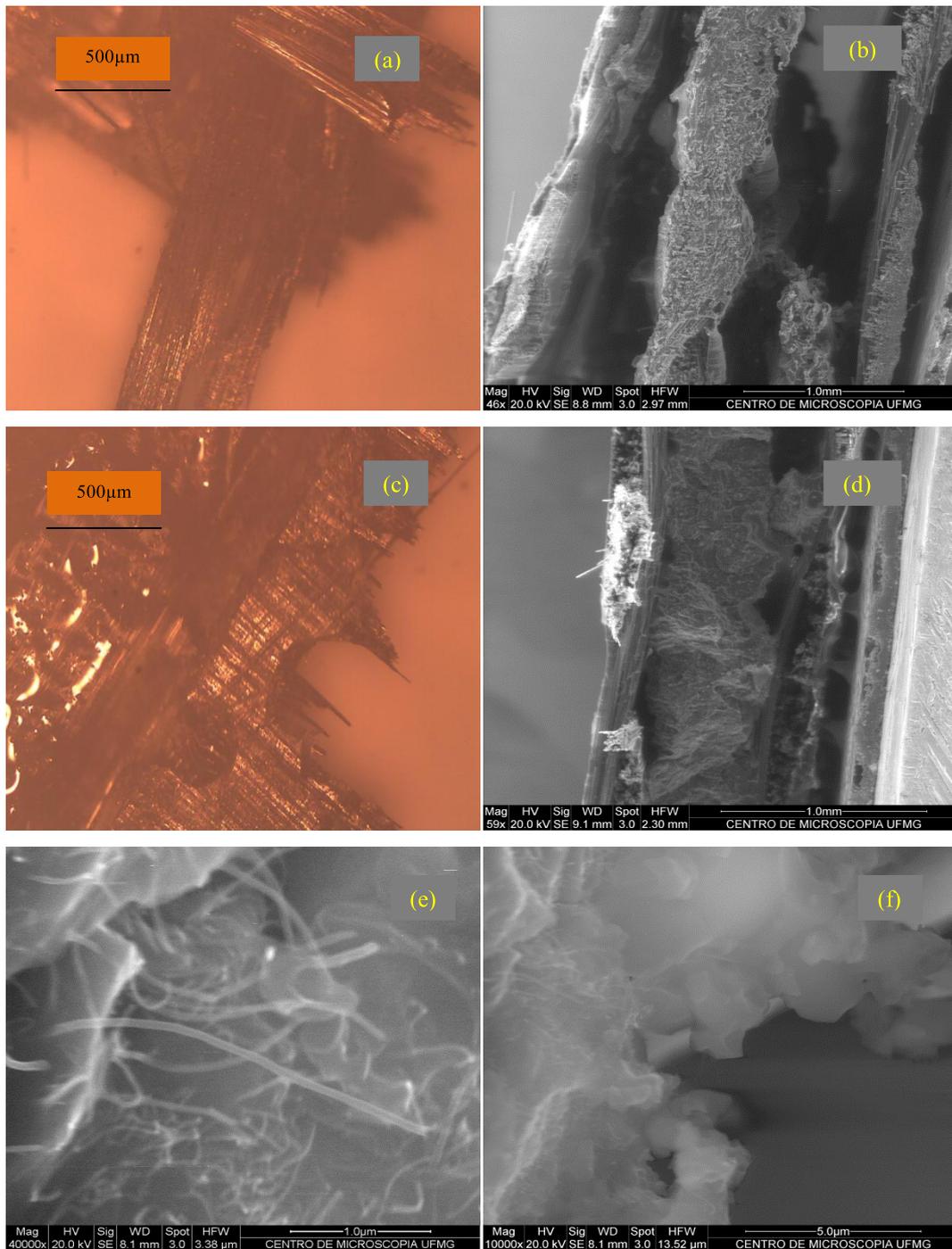


FIGURA 86 – Fotografias e imagens para CPs sem e com resina nanomodificada somente nas interfaces centrais.

Observando as imagens produzidas, nota-se primeiramente que a forma da fratura nos compósitos macroscopicamente parece ser mais drástica naqueles sem resina com nanotubos (a) do que naqueles com a resina nanomodificada com nanotubos de carbono (c), a resina parece ter promovido uma melhor aderência das fibras entre si o que favoreceu o ganho de resistência em termos de força máxima (observa-se

claramente uma maior desorganização dos fios que a compõem (a) comparativamente com (c), o que por sua vez também influencia o incremento das tensões conforme se ilustrará posteriormente). Observando as imagens que comparam as fraturas nesses compósitos com maior detalhamento (b) com resina comum, e (d) com resina nanomodificada, constata-se que a resina promoveu uma melhora significativa na aderência interlaminas e também uma melhor homogeneidade nas interfaces centrais, também colaborando para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos nanomodificados. As imagens (e) e (f) mostram a boa dispersão desses nanotubos na resina, fato adicional que também propiciou a melhora das propriedades aferidas nos CPs com resina nanomodificada.

Após os ensaios de tração axiais análogos aos já feitos nos outros tipos de corpos de prova, obteve-se as informações para força máxima, tensão máxima e tensão de escoamento conforme será ilustrado e discutido a seguir. As informações referentes á força máxima estão na TAB. 33 e na FIG. 87.

TABELA 33 – Valores para força máxima em compósitos com resina nanomodificada nas duas interfaces internas.

CP	Força máxima (N)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	6225,06	15849,42
CP 02	10407,32	14944,01
Média	8361,19	15396,72
Desvio padrão	2957,30	640,22

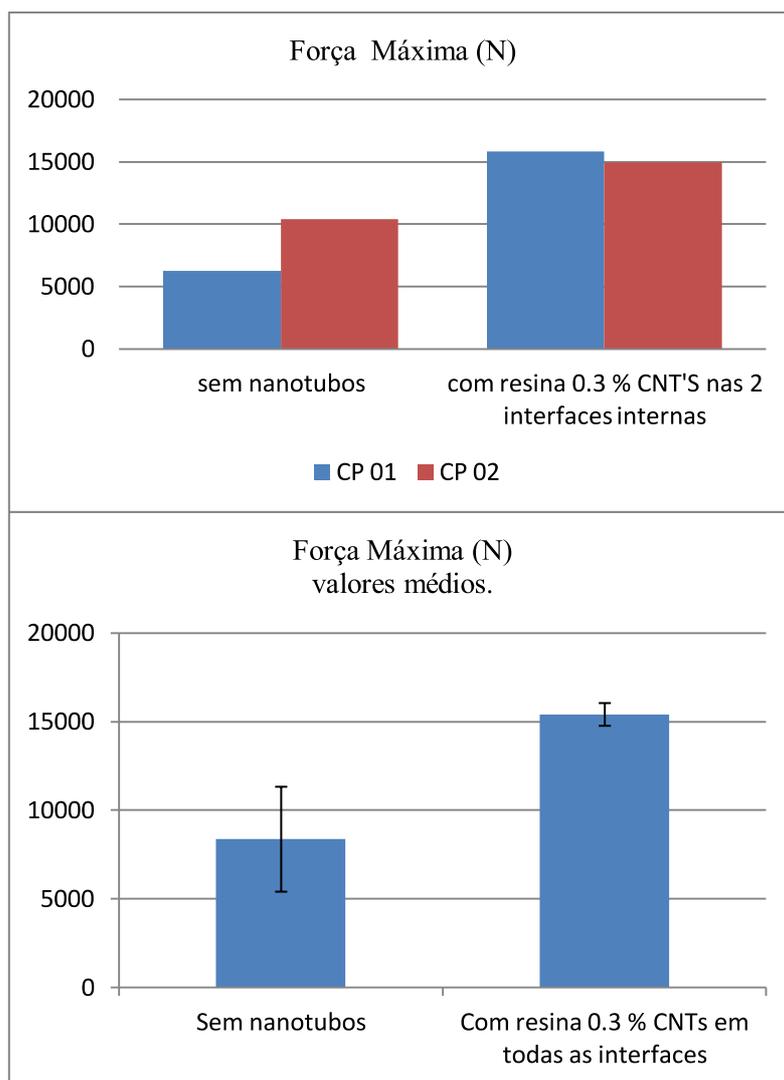


FIGURA 87 – Gráfico da força máxima por tipo de CP sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas.

Verifica-se que houve também aqui grande aumento da força máxima suportada pelos compósitos nanomodificados por nanotubos de carbono. Em relação ao primeiro CP o aumento foi de 154,60 %, e no segundo o aumento foi de 43,59 %, para compósitos sem e com nanotubos respectivamente. O aumento médio da força foi de 84,15 %. Novamente parece ter havido uma saturação da quantidade de nanotubos introduzida (no ensaio anterior a quantidade de nanotubos introduzida foi de 100 mg e aqui 50 mg), já que esses valores são apenas ligeiramente inferiores ao caso de resina nanomodificada adicionada em todas as interfaces (aumento de 89,89 %). A FIG. 88 traz um gráfico com a comparação da força por deslocamento de um compósito controle e de outro com resina nas interfaces centrais.

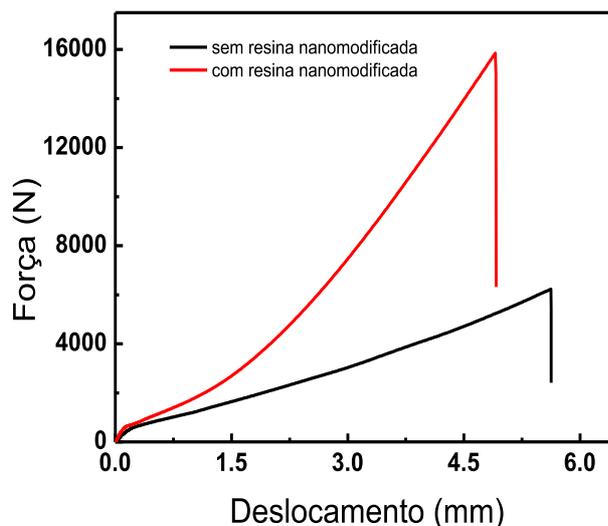


FIGURA 88– Gráfico da força por deslocamento para compósitos com e sem resina nanomodificada (somente nas interfaces centrais).

Quanto às tensões máximas suportadas pelos compósitos, ocorreu uma pequena mudança. Na média os valores foram 88,92 % maiores. Superiores ao teste anterior (com resina nanomodificada em todas as interfaces: aumento de 78,20 %). Para o primeiro CP o aumento foi de 138,30% e para o segundo o aumento foi de 57,34 % (TAB. 34 e FIG. 89).

TABELA 34 – Tensão máxima em compósitos com resina nanomodificada nas duas interfaces centrais.

CP	Tensão máxima (MPa)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	134,97	321,64
CP 02	211,09	332,14
Média	173,03	326,89
Desvio padrão	53,82	7,42

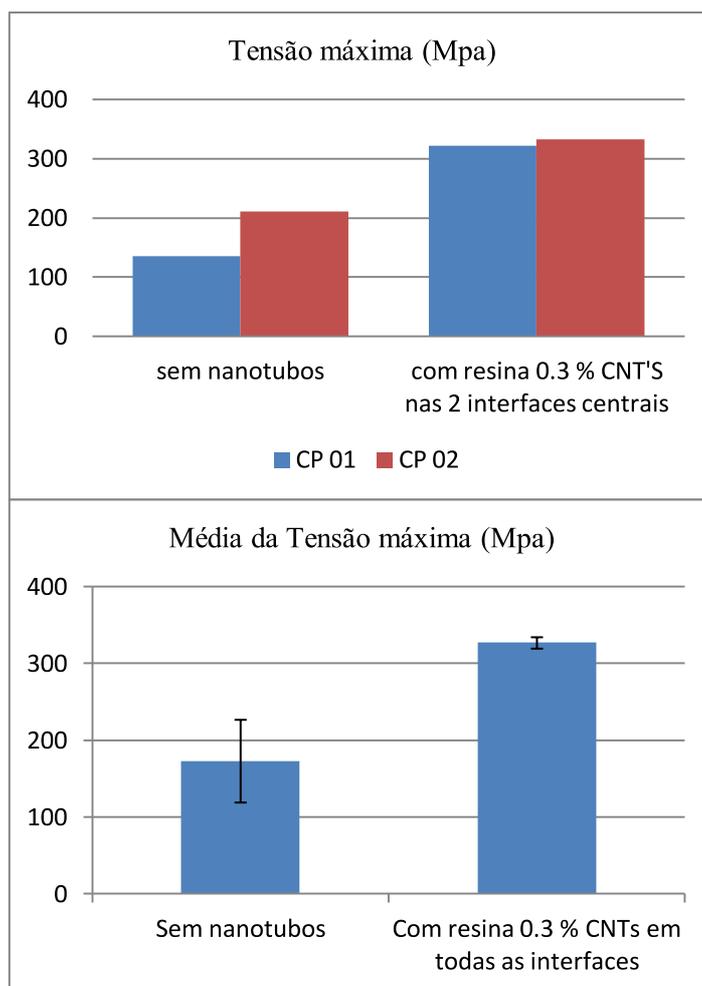


FIGURA 89 – Gráfico da tensão máxima e média por tipo de CP sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas.

Relação análoga foi encontrada quando se considera a tensão de escoamento, onde o valor médio foi ligeiramente superior. As informações estão esquematizadas na TAB. 35 e na FIG 90.

TABELA 35 – Tensão de escoamento em compósitos com resina nanomodificada somente nas interfaces internas.

CP	Tensão de escoamento (MPa)	
	Sem nanotubos	Com resina 0.3 % CNTs em todas as interfaces
CP 01	207,10	315,42
CP 02	267,05	324,54
Média	237,08	319,98
Desvio padrão	42,39	6,45

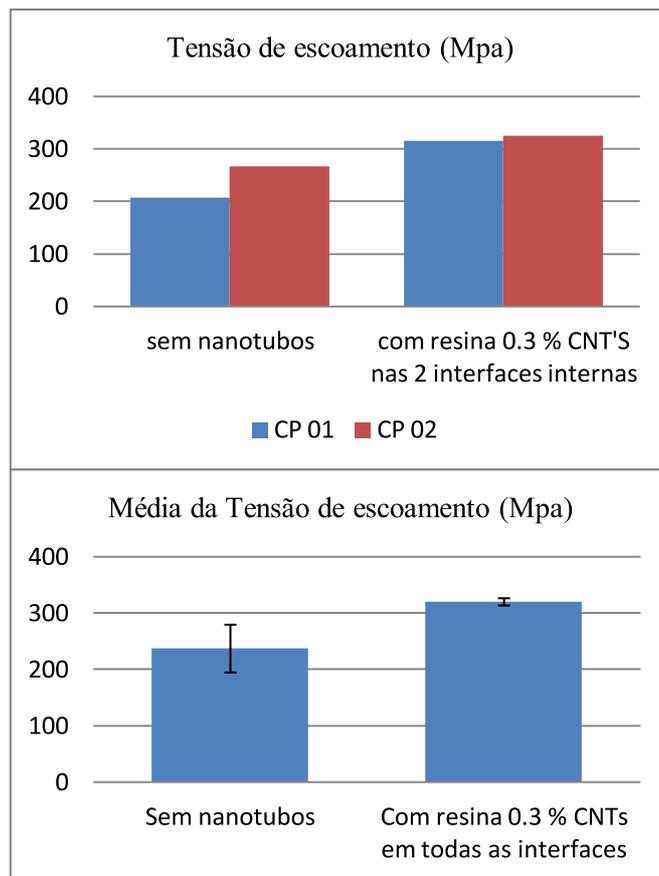


FIGURA 90 – Gráfico da tensão escoamento (valores nominais e médios) por tipo de CP sem e com resina nanomodificada somente nas duas interfaces internas.

6 CONCLUSÕES

Através da análise das micrografias MEV constatou-se que houve uma boa dispersão dos nanotubos na matriz de fibras e epóxi, com melhores resultados nos casos em que os nanotubos foram pintados e dispersos previamente no sistema epóxi. Informações que se confirmaram através de espectroscopia Raman. A introdução desse reforço provocou variações consideráveis nas propriedades mecânicas dos compósitos testados por meio dos ensaios de tração axial, quando se compara aqueles sem e com nanotubos de carbono utilizados como reforço.

Em relação à rigidez dos compósitos fabricados, houve maior aumento naqueles em que a área da fibra com nanotubos foi mais próxima das fibras exteriores do compósito (PI A), possivelmente devido a área da manta central do compósito ser mais próxima as mantas exteriores. Ao se aumentar a largura dos compósitos produzidos esse aumento não ocorreu tão significativamente.

Obteve-se maior força máxima de resistência nos compósitos nanomodificados por resina a 0,3% em peso com nanotubos dispersos. Quando essa resina foi introduzida em todas as interfaces do corpo de prova o ganho foi de 89,87 %, já para inserção somente nas interfaces centrais o aumento foi de 84,75 %. Esse fato sugere que a melhor dispersão dos nanotubos na matriz afeta diretamente sua resistência máxima à fratura. Houve também significativo aumento da força máxima no caso dos nanotubos pintados diretamente sobre as fibras de carbono, com um aumento maior quando essas mantas foram pintadas somente de um lado do tecido. Ocorreu certa saturação quando a pintura foi feita do dois lados da fibra central.

Quanto à tensão máxima, o maior aumento foi obtido naqueles compósitos fabricados também com resina nanomodificada, mas somente nas interfaces centrais (ganho de 88,92 %), já que o acréscimo foi de 78,20% naqueles em que todas as interfaces foram preenchidas com esse tipo de resina. Verificou-se também um grande aumento da tensão máxima suportada pelos corpos de prova onde a manta central de FC foi pintada somente de um lado da fibra: 76,23 %.

Em relação à tensão de escoamento, nos compósitos com resina nanomodificada também se obteve os maiores aumentos (34,97 % naqueles com resina nas interfaces centrais e 27,98 % naqueles com resina em todas as interfaces).

Confirmou-se nesse trabalho a influência significativa dos concentradores de tensão afetando as forças e tensões envolvidas quando se submete esses compósitos aos ensaios de tração axial. Com o aumento do diâmetro do orifício central nessa categoria de corpos de prova, foi considerável a influência do reforço interlaminar promovido pelos nanotubos de carbono (pintados em uma face da fibra central desses compósitos), principalmente no maior diâmetro (15 mm). Em relação à força máxima suportada pelos CPs houve um aumento de cerca de 22% naqueles com essa dimensão de orifício, os valores de aumento para a tensão máxima e tensão de escoamento foram respectivamente de 76,23 % e 114%). Note-se que no caso do compósito com orifício de 10 mm de diâmetro também houve ligeiro aumento da tensão máxima suportada (5,47%), e de 53,26% para a tensão de escoamento.

Comparando-se todos os tipos de compósitos produzidos nesse trabalho, constata-se que os melhores resultados produzidos para incremento das propriedades mecânicas seria aquele em que a dispersão dos nanotubos se deu de forma mais uniforme. Esse fator afetou diretamente na interação dos nanotubos com a matriz e as fibras utilizadas, sendo portando a resina nanomodificada com nanotubos a 0,3% em peso, a melhor forma de introdução do reforço por essas estruturas nanométricas nos compósitos híbridos produzidos nesse estudo, já que para esse tipo de corpo de prova ocorreram aumentos consideráveis nas propriedades mecânicas aferidas: força máxima, tensão máxima e tensão de escoamento.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Procurar desenvolver e aprimorar desdobramentos para melhorar a metodologia de fabricação dos compósitos variando parâmetros, tais como:

- Concentração de nanotubos;
- Utilização de nanotubos de parede única (SWCNTs);
- Utilização de nanotubos orientados sobre as fibras (radialmente sobre fios de carbono, por exemplo);
- Diferentes tipos de compósitos nanoestruturados;
- Forma de introdução dos nanotubos de carbono (deposição e crescimento de formas alternativas com catalisadores não ácidos, por exemplo);
- Analisar outras propriedades dos compósitos produzidos, como térmicas, elétricas e acústicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AJAYAM, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. Nanocomposites Science and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, second reprint.2005. 230p.
2. ALEXANDRE, M. AND DUBOIS, P. Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, Mater. Sci. Eng. Rep.,2006. 28: 1–63.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3039/D3039M. Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. USA, 2012.
4. ANDO Y., ZHAO X., SUGAI T., KUMAR M.. Growing Carbon nanotubes . Materials Today. V. 7, p. 22-29.2004.
5. ASHORI, A.. Effects of nanoparticles on the mechanical properties of rice straw/polypropylene composites. Journal of Composite Materials. 2013. 47: 149
6. ÁVILA, A. F.; LACERDA, G. S. R. . Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes. Materials Research (São Carlos. Impreso), v. 11, p. 325-333, 2008.
7. ÁVILA, A. F.; SILVA NETO, A.; EDUARDO, A.C. Vibrational analysis of graphene based nanostructures. Computers & Structures, v. 89, p. 878-892, 2011.
8. AVILA, A. F.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, M. G. R.; DIAS, E. C.; JÚNIOR, J. A. An investigation on post-fire behavior of hybrid nanocomposites under bending loads. Composites Part B: Engineering, v. 41, p. 380-387, 2010.
9. BARRACUDA ADVANCED COMPOSITES, 2012. Acessado em 05 de março de 2013. Disponível em: < <http://www.barracudatec.com.br>>.

10. BEKYAROVA, E. ; THOSTENSON ,E. T.; YU ,A., ITKIS ,M. E.; FAKHRUTDINOV,D.; CHOU, T.; HADDON, R. C.. Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes for Carbon Fiber-Epoxy Composites. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17865-17871
11. BELL, M.S; B. K. T. KENNETH; LACERDA, R. G.; MILNE, W. I. ; HASH ,D. B.; MEYYAPPAN, M.. Carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Pure And Applied Chemistry* 78 (2006) 1117.
12. BERON, L., WANG, Z. AND PINNAVIA, T.J. . Polymer-layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Applied Clay Science*, 1999.15: 11–29.
13. BILGE, K. ; OZDEN-YENIGUN, E.;SIMSEK, E.;MENCELOGLU, Y.Z.; PAPILLA,M.. Structural composites hybridized with epoxy compatible polymer/MWCNT nanofibrous interlayers. *Composites Science and Technology* Volume 72, Issue 14, 17 September 2012, Pages 1639–1645.
14. CALLISTER, W. D. Jr. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2002. ISBN 85-216-1288-5.
15. CARLEY, G.; GERALDO, V.; OLIVEIRA, S. de, AVILA, A. F.. Nano-engineered composites: interlayer carbon nanotubes effect. *Mat. Res.* [online]. ahead of print, pp. 0-0. Epub Mar 05, 2013. ISSN 1516-1439. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392013005000034>.
16. CHEN, Chuan-sheng; CHEN, Xiao-hua; HU, Jing; ZHANG, Hua; LI, Wen-hua; XU, Long-shan; YANG, Zhi. Effect of multi-walled carbon nanotubes on tribological properties of lubricant. *Trans. Nonferrous Met. Society - China*, 2005. Vol. 5; No 2; 300-305.

17. CHEN, Y.C., ZHOU, S.X. AND WU, L.M. (2005). Synthesis of Raspberry-like PMMA/SiO₂ nanocomposite particles by a soapless one-step process. *European Polymer Journal* (submitted 2005).
18. CHOI, W. B.; CHUNG, D. S.; HANK, J. H.; KIM, H. Y.; JIN, Y. W.; LEE, Y. H. Fully sealed, high brightness carbon-nanotube filed emission display. *Applied Physics Letters*, 1999. Vol 75; No 20; 3129-3131.
19. CUMING, J.; ZETTL, A. Elastic properties of fullerenes. *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids, and Gases*, Levy, Bass, and Stern. Academic Press, 2000. 11; 163-171.
20. DAENEN, M. R. D. FOUW, B. HAMERS, P. G. A. JANSSEN, K. SCHOUTEDEN and M. A. J. VELD, *The Wondrous World of Carbon Nanotubes: A Review of Current Carbon Nanotubes Technologies*, Multidisciplinary Project Group, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2003.
21. DANIEL, I. M; ISHAI, O . *Engineering mechanics of composite materials*. New York: Oxford University, 1994.395p.
22. DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO R. *Physics of carbon nanotubes*, Carbon, 1995. Vol. 33, No. 7, pp. 883-891.
23. EBBESEN, T. W.; AJAYAN, P. M.. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992. Vol .358; 220-222.
24. FARHATA, S.; DE LA CHAPELLE, M.L.; LOISEAU, A.; SCOTT, C.D.; LEFRANT, S.; JOURNET, C.; BERNIER, P. *Journal Of Chemical Physics* 115 (2001) 6752
25. FISHER, H. *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*. *Materials Science and Engineering: C*. v. 23, n. 6-8, p. 763-772, 2003.

26. GERALDO, V.. Procedimentos de crescimento de Nanotubos de Carbono por CVD. Laboratório de Síntese do Departamento de Física da UFMG. 2012. Relatório Técnico Interno.
27. GERALDO, V.; OLIVEIRA, S.. Síntese de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em escala piloto. Departamento de Física da UFMG. Laboratório de Nanomateriais. Relatório Técnico de atividades. 2012.
28. GIANNELIS, E.P. Polymer Layered Silicates Nanocomposites, *Adv. Mater.*, 8.1996. 29–35.
29. GOJNY, Florian H.; WICHMANN, Malte H. G.; FIEDLER, Bodo; SCHULTE, Karl. Influence of different carbon nanotubes on mechanical properties of epoxy composites – a comparative study. *Composites Science and Technology*, 2005. 65; 2300-2311.
30. GUAN, L.; LI, H.; SHI, Z.; GU, Z. Single-walled carbon nanotube fibers, films and balls *Solid State Communications* 141(2007) 459.
31. GUO, T. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*, 243 (1995) 49.
32. HALVATTY, V. AND OYA, A. Intercalation of Methacrylamide into Sodium, Calcium and Alkylammonium Exchanged Montmorillonites, *Appl. Clay Sci.*, 1994.9: 199–210.
33. HERNANDEZ, E; GOZE, C.; BERNIER, P. RUBIO, A. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composite nanotubes. *Physics Review Letter*, 1998. 80; 20; 4502-5.
34. HUSSAIN, F.; OKAMOTO, M.; GORGA, R. S. Review article: Polymer matrix nanocomposites, processing manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials*. v. 40, n. 17 p. 1511- 1575, 2006.
35. IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991; 354; 56-8

- 36.** JONES, ROBERT M. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. 325 Chestnut Street, Philadelphia, PA 19106, USA: Taylor & Francis, 1999. 540 p.
- 37.** JORDAN, J.; JACOB, K. I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M. A.; JASIUK, I. Experimental trends in polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Engineering: A*. v. 393, n. 1, p. 1-11, 2005.
- 38.** JORIO A., DRESSELHAUS M. S., DRESSELHAUS G. *Carbon Nanotubes. Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and applications*. New York: Springer Heidelberg New York, 2008. 721p.
- 39.** JOSELEVIVH, E.; HONGJIE, D.; LUI, J. ; HATA, H.; WINDLE, A. H. *Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin), 2008
- 40.** KALAMKAROV, A. L.; GEORGIADES, A. V.; ROKKAM, S. K.; VEEDU, V. P.; GHASEMI-NEJHAD, M. N. Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties. 2006.
- 41.** KANG, I.; HEUNG, Y. Y.; KIM, J. H.; LEE, J. W.; GALLAPUDI, R.; SUBRAMANIAM, S.; NARASIMHADEVARA, S.; HURD, D.; KIRIKERA, G. R.; SHANOV, V.; SHULZ, M. J.; DONGLU, S.; BOERIO, J.; MALL, S.; RUGGLES-WREN, M.. *Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials Composites Part B*; 2006. 37; 382-394.
- 42.** KAW, AUTAR K. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd. ed. 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300, Boca Raton, FL 33487-2742, USA: Taylor & Francis, 2006. 473 p.
- 43.** KORNMANN, X., LINDERBERG, H. AND BERGUND, L.A. *Synthesis of Epoxy–Clay Nanocomposites: Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure*, *Polymer*, 2001. 42: 4493–4499.
- 44.** KRISHMAN, A.; DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; YIANILOS, P. N.; TREACY, M. M. J. Young's Modulus of Single-walled Carbon Nanotubes. *Physics Review B*, 1998. Vol. 58; No. 20; pp. 14013-14019.

45. KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, page: 162, 1985.
46. LAN, T., KAVIRATNA, P.D. AND PINNAVAIA, T.J. . Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy–Clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, 1995.7(11): 2144–2150.
47. LAU, KIN-TAK; HUI, DAVID. The revolucionay creation of new advanced materials – carbon nanotube composites. *Composites*, 2002. Part B; 33; 263-277.
48. LI, B. e ZHONG, W-H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materils Science*. v. 46, p. 5595-5614, 2011.
49. LI, C.; CHOU, T.W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes, *International Journal of Solids and Structures*, 2003. Vol.40, No.10, pp. 2487–2499.
50. LI, Y.L.; YU, Y.D.; LIANG, Y. A novel method for synthesis of carbon nanotubes : low temperature solid pyolysis. *Journal of Materials Research*, 12 (1997) 1678.
51. LIU,B.; REN, W.; GAO, L.; LI,S.; PEI, S.; LIU, C.; JIANG, C.; AND CHENG, H.M. J. Am. Metal-catalyst-free growth of single-walled carbon nanotubes. *Chem. Soc.* 131(2009) 2082
52. LU, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanopopes. *Physics Review Letter*, 1997. Vol. 79; No 7; 1297-300.
53. MARKKULA, S. ; MALECKI,H.C. ; ZUPAN, M.. Uniaxial tension and compression characterization of hybrid CNS–glass fiber–epoxy composites. *Composite Structures*, volume 95. January 2013. Pages 337-345.
54. MATOS, C. F. DE, *Materiais nanocompósitos multifuncionais formados entre nanotubos de carbono e látices poliméricos*, Tese de Doutorado, Curitiba, 2011.

- 55.** MATSUMOTO, T.; KOMATSU, T.; NAKANO, H.; ARAI, K.; NAGASHIMA, Y.; YOOA, E.; YAMAZAKI, T.; KIJIMA, M.; SHIMIZU, H.; TAKASAWA, Y.; NAKAMURA, J. Efficient usage of highly dispersed Pt on carbon nanotubes for electrode catalysts of polymer electrolyte fuel cells. *Catalysis Today*, 2004. 90; 277-281.
- 56.** MATTSON, M. P.; HADDON, R. C.; RAO, A. M. Molecular functionalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronal growth. *J Mol Neuroscience*, 2000. Vol 14; No 3; 175-182.
- 57.** MELO, V. S. Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland. 2009. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Escola de Engenharia. Programa de pós-graduação em construção civil. Belo Horizonte.
- 58.** MENDONÇA, P. DE TARSO R. Materiais Compostos e Estruturas-sanduiche - Projeto e Análise. primeira edição - Tamboré, Barueri, SP, Brasil: Editora Manole. 2005. 632 p.
- 59.** MEYYAPPAN, M. Carbon Nanotubes, Science and Application, CRC. Taylor & Francis, USA . Boca Raton. Florida. 2004. 304 pag.
- 60.** MILLER, S. G.; BAUER, J. L.; MARYANSKI, M. J.; HEIMANN, P. J.; BARLOW, J. P.; GOSAU, J-M; ALLRED, R. E. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles an the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology*. v. 70, p. 1120-1125, 2010.
- 61.** MOHAN, T. P.; KUMAR, M. R.; VELMURUGAN, R. Thermal, mechanical and vibration characteristics of epoxy-clay nanocomposites. *Journal of Materials Science*. v. 41, n. 18, p. 5915-5925, 2006.
- 62.** NATSUKI, T.; TANTRAKARN, K.; ENDO, M. Effects of carbon nanotube structures on mechanical properties. *Applied Physics A*, 2004. 79. 117-124.

- 63.** NISHIDE, D.; KATAURA, H.; SUZUKI, S.; TSUKAGOSHI, K.; AOYAGI, Y.; ACHIBA, Y. Purity and defect characterization of single wall carbon nanotubes using Raman Spectroscopy. *Chemical Physics Letters* 372 (2003) 45.
- 64.** NIYOGI, S., HAMON, M. A., HU, H., ZHAO, B., BHOWMIK, P., SEN, R., ITKIS, M. E., AND HADDON, R. C., Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35, (12), 2002.
- 65.** PARK, J.H. AND JANA, S.. Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites, *Macromolecules*, 2006.36: 2758–2768.
- 66.** POPOV, V. N.; VAN DOREN, V. E. Elastic Properties of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 2000. Vol. 61, n°4, 3078-3084.
- 67.** PUTZ, K. W.; PALMERI, M. J.; COHN, R. B. ; ANDREWS, R. ; BRINSON, L. C. . Effect of Cross-Link density on interphase creation in polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2008. 416752-6756
- 68.** QUIAN, D; DICKEY, E. C. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physical Letters*, 2000. Vol 76; n° 20; 2868-2870.
- 69.** RANA, S.; ALAGIRUSAMY, R.; JOSHI, M. Development of carbon nano fiber incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical, electrical and thermal properties. *Composites: Part A*. v. 42, p. 439-445, 2011.
- 70.** REHAB, A. ; SALAHUDDIN, N. . Nanocomposite Materials Based on Polyurethane Intercalated into Montmorillonite Clay, *Materials Science and Engineering A*, 2006. 399: 368–376.

71. REICHERT, P., KRESSLER, J., THOMANN, R., MULHAUPT R. AND STOPPELMANN, G. Nanocomposites Based on a Synthetic Layer Silicate and Polyamide-12, *Acta Polymer*, 1998. 49(2-3): 116-123.
72. RISOTERM DO BRASIL. Acessado em 05 de março de 2013. Disponível em: <http://www.risotherm.com.br/produtos/331PDF_risotherm_wwwFLOCOS%20PYRO.pdf>.
73. ROMERO, J. G. V. Síntese de Fullerenos (C60 e C70) e Nanotubos de Carbono de Parede Simples por Pirólise em Plasma de Hélio, e sua Caracterização por Espectroscopia IV, UVVis, DRX, Adsorção de Gases, Espectroscopia Raman, MEV e MET.. 2002. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Departamento de Física Aplicada. Campinas.
74. SAGER, R. J.; KELIN, P. J.; LAGOUDAS, D. C.; ZHANG. Q.; LUI, J.; DAI, L.; BAUR, J. W. Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fibers in epoxy matrix. *Composites Science and Technology*. v. 69, p. 898-904, 2010.
75. SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London, UK: Imperial College Press, 1998. ISBN 1-86094-093-5.
76. SALVETAT-DELMOTTE, Jean-Paul; RUBIO, A.. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, 2002. Vol. 40; 1729-1734.
77. SILVA NETO, A.; DA CRUZ, D. T. L.; ÁVILA, A. F. Nano-modified Adhesive by Graphene: The Single Lap-Joint Case. *Materials Research*. Ahead of print. www.scileo.com.br/mr. Acessado em 28 de fevereiro de 2013.
78. STRONG, A. B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: materials, methods and applications*. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers. 2008.625p.
79. *Structural Design Guide for Advanced composite Applications*, vol 1, Material Characterization, Second edition. Advanced composite Division. Air Force Materials Laboratory. AFML. January. 1971.

- 80.** TERRONES M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*. 2003; v.33,p.419–501.
- 81.** THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T-W. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 3-4, p. 491-516, 2005.
- 82.** THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T-W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *Journal of applied physics*, v. 91, n. 9, may 2002.
- 83.** THOSTENSON, E.T., RENB Z., CHOU, T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*.2001.v. 61. pp 1899-1912
- 84.** TREACY; M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. E. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996. Vol. 381; 678-680.
- 85.** TSERPES, K. I.; PAPANIKOS, P.; TSIRKAS, S. A. A progressive fracture model for carbon nanotubes, 2006. *Composites Part B: Engineering*, 2006. Vol. 37, 662-669.
- 86.** TWARDOWSKI, T. E. *Introduction to Nanocomposite Materials : Properties, processing, Characterization*. Philadelphia. Deserotech publications,Inc., 2007. 569 p.
- 87.** USUKI, A.; KAWASUMI, M.; KOJIMA, Y.; OKADA, A.; KURAUCHI, T. ; KAMIGAITO, O.J. .Swelling Behavior of Montmorillonite Cation Exchanged for V-amino Acids by E-caprolactam,*Mater. Res.*,1993. 8(5): 1174.
- 88.** VELD, M. A. J.; DAENEN, M.; de FOUW, R. D.; HAMERS, B.; JANSSEN, P. G. A.; SHOUTEDEN, K. *The Wondrous World of Carbon Nanotubes*, Eindhoven University of Technology, 2003.
- 89.** VELMURUGAN, R. e MOHAN, T. P. Epoxy-clay nanocomposites and hybrids: synthesis and characterization. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. v. 28, n. 1, p. 17-37, 2009.

90. VLASVELD, D. P. N.; BERSEE, H. E. N.; PICKEN, S. J. Nanocomposite matrix for increased fiber composite strength. *Polymer*. v. 46, n. 23, p. 10269-10278, 2005.
91. WANG, S. ; LIANG, R. ; WANG, B. ; ZHANG,C.. Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites. *Carbon* 47 (2009). Pages : 53 –57.
92. WICKS,S. S. ;S.; KALAMOUN,; WILLIAMS,M. R. ; DEVILLORIA,R. G.; WARDLE.B. L. Effect of Manufacturing Route on Mode I Fracture Toughness of Aligned Carbon Nanotube Reinforced Composites. 53rd AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference. 2012.
93. YAKOBSON, B. I.; BRABEC, C. J.; BERHOLC, J. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Physical Review Letters*, 1996. Vol. 76. n° 14. 2511-2514.
94. YAKOBSON, B. I.; CAMPBELL, M. P.; BRABEC, C. J.; BERHOLC, J. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 1997. 8; 341-348.
95. YANO, K. ; USUKI, A. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *J. Polym.Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1993.31: 2493–2498.
96. YANO, K., USUKI, A., OKADA, A. ; KURAUCHI, T. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *Polymer Prep.* 1991.(Japan), 32(1): 65.
97. YOON, Y. J.; AIK, H. K. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition.*Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1214.
98. YU, M.; FILES, B. S.; AREPALLI, S.; RUOFF, R. S. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters*, 2000. Vol. 84; n° 24; 5552-5555.
99. ZANELLO, L. P.; ZHAO, B.; HU, H.; HADDON, R. C.; Bone cell proliferation on carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2006. Vol 6; No 3; 562-567.

- 100.** ZHU, J.; IMAM, A.; CRANE, R.; LOZANO, K.; KHABASHESKU, V. N.; BARRERA, E. V. Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology*, 2006.

7. APÊNDICE: Nano – Engineered Composites: Interlayer Nanotubes Effect

A pesquisa aqui desenvolvida possibilitou a publicação do artigo anexado abaixo, onde a influência da rigidez proporcionada pela introdução dos nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas de nanocompósitos híbridos foi discutida.

Esse artigo está em processo de impressão na revista *Materials Research* (print version ISSN 1516-1439). Disponível em: www.scielo.br/mr.

NANO-ENGINEERED COMPOSITES:

INTERLAYER CARBON NANOTUBES EFFECT

Glaucio Carley[◊], Viviany Geraldo[•], Sérgio de oliveira[•], Antonio F. Ávila[♦]

[◊]Mechanical Engineering Graduate Studies Program, Universidade Federal de Minas Gerais, - 6627 Antonio Carlos Avenue, 31270-901 Belo Horizonte, MG

[•]Physics Department, Universidade Federal de Minas Gerais,
Belo Horizonte 31270-901, Brazil

[♦]Mechanical Engineering Department, Universidade Federal de Minas Gerais,
Belo Horizonte 31270-901, Brazil

ABSTRACT:

The concept of carbon nanotube interlayer was successfully introduced to carbon fiber/epoxy composites. This new hybrid laminated composites was characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and tensile tests. An increase on peak stress close to 85% was witnessed when CNTs interlayer with 206.30 mg was placed to carbon fiber/epoxy laminates. The failure mechanisms are associated to CNTs distribution between and around carbon fibers. These CNTs are also

responsible for crack bridging formation and the increase on peak stress. Initial stiffness is strongly affected by the CNT interlayer, however, changes on stiffness is associated to changes on nano/micro-structure due to damage. Three different behaviors can be described, i.e. for interlayers with ≈ 60 mg of CNT the failure mode is based on cracks between and around carbon fibers, while for interlayers with CNT contents between 136 mg and 185 mg cracks were spotted on fibers and inside the CNT/matrix mix. Finally, the third failure mechanism is based on carbon fiber breakage, as a strong interface between CNT/matrix mix and carbon fibers is observed.

Keywords: Carbon nanotubes, carbon fiber/epoxy composites, interlayers, Raman spectroscopy.

INTRODUCTION

As described by Saito et al¹, carbon nanotube is a honeycomb lattice rolled into a cylinder. Carbon nanotubes (CNTs) have been the center of many researches due to their dimensions and remarkable electro-mechanical properties. In general, a CNT diameter has a nanometer size and its length can be more than 1 μ m. Its large aspect ratio (length/diameter) is appointed as one of the reasons for the CNTs notable properties. According to Kalamkarov et al², single-walled nanotubes (SWNTs) have predicted specific strength around 600 times larger than steel. CNT capabilities have been observed experimentally and verified by numerical simulations. Frankland et al³, Jin and Yuan⁴ and Agrawal et al⁵ are among those researchers who employed molecular dynamics for analyzing CNTs. The atomistic simulation approach was employed by Belytschko et al⁶, Lurie et al⁷, Gates et al⁸, while the nano-mechanics modeling was described by Liu et al⁹, Ruoff and Pugno¹⁰, Li and Chou¹¹, Ávila et al¹². Although CNTs have tremendous potential in a large variety of applications, e.g. aerospace and medical industries, there is no consensus about their exact mechanical properties. The experiments performed up to now have presented large variability due to the inherent complexity of manipulating these materials. However, their potential is unquestionable, in special for composites.

As mentioned by Ávila et al¹³, carbon based nano-structures, i.e. carbon nanotubes and graphene nano sheets (GN), can be combined to traditional composites for a multi-scale reinforcement. Moreover, with the recent developments on CNT synthesis, its price per gram has dramatically reduced. As a consequence, the number of researchers using carbon based nanostructures increased, and the results on nano-reinforcement of composites laminates are encouraging. Among those researchers are Kim and collaborators¹⁴ whom described no significant increase on tensile properties of the addition of CNTs to carbon fibers/epoxy laminates. Nonetheless, they noticed an enhancement on flexural modulus ($\approx 12\%$) and strength ($\approx 18\%$) with the addition of 0.3 wt. % of CNT to the epoxy system. This increase can be attributed to changes into flexural failure mechanisms. Following the same idea, Chou et al¹⁵ discussed the influence of CNTs into the failure of laminated composites. They even proposed the concept of a hybrid inter-laminar architecture that can bridge inter-laminar cracks. Wicks and colleagues¹⁶ actually produced the hybrid nano reinforced laminated composites proposed by Chou et al.¹⁵ In their laminate, CNTs were grown *in situ* in all fibers leading to a “fuzzy” fibers configuration. As mentioned by Wicks, aligned CNTs bridges the plies interfaces, which can lead to an increase on toughness, for the steady state condition, 76% higher than the conventional laminated systems. Notice that for the interlayer nano reinforcement some issues must be considered, i.e. the interfacial bonds between carbon nanotubes and the fiber/matrix system and the length effect into this “grip condition”. To understand the failure mechanism, Shokrieh and Rafiee¹⁷ modeled the CNT length effect on reinforcement effectiveness. Moreover, they concluded that for carbon nanotubes with length less than 100 nm, the improvement on stiffness for CNT/polymeric systems is negligible. By taking into consideration Shokrieh and Rafiee¹⁷ conclusions and the work done by Ma et al¹⁸ for dispersing carbon nanotubes into polymeric matrices, it is clear that although CNTs are a viable option for reinforcement of nanocomposites and its hybrid companions. However, the idea of dispersing nanotubes into polymeric matrices as described by Shokrieh and Rafiee¹⁷ and Ma et al¹⁸ seems to be limited. The “fuzzy” fibers configuration developed by Wicks et al¹⁶ is also limited as all plies have to be loaded with carbon nanotubes. This increase on “fiber density” due to the “CNTs loads” can lead to difficulties for using the vacuum assisted impregnation system, as resin flow channels will be reduced. It is clear that alternative techniques must be developed.

Different techniques have been tested for incorporating CNTs into composite materials. The CNT infusion into laminated composites and its alignment by applying an electric field after the infusion was studied by Domingues et al¹⁹. The major criticism about Domingues' work is the amount of CNT dispersed which is around 0.1 wt. %. Another approach tried to link CNTs to laminated composites was implemented by Wu et al²⁰. Wu's work was based on electrochemical grafting of CNTs on carbon fibers surface. Although the technique described by Wu et al²⁰ seems to be effective, it is limited to the CNT concentration into the solution. Moreover, as noticed by Wu, there were "preferential regions" for CNTs direct attachment to carbon fibers. These preferred sites were fibers' grooves and edges. This phenomenon led to a non-uniform distribution of CNT on carbon fibers surface. Another technique used for attaching CNTs to carbon fibers was studied by De Riccardis et al²¹ and Vilatela et al²². In their case, the chemical vapor deposition (CVD) technique was employed for directly grown CNTs into carbon fibers. De Riccardis' work was based on deposition of nickel clusters and later on the CNTs were grown by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) technique. By using ferrocene as precursor, and CVD as the growing process, Vilatela was also able to obtain good quality CNTs. Moreover, the CVD technique employed by Vilatela and collaborators²² seems to be much simpler and easier to control. Although the results presented by De Riccardis et al²¹ and Vilatela et al²² seem to be encouraging much work has to be done for applications to laminated composites, in special high performance carbon fiber/epoxy systems.

As commented by Khan and Kim²³, the incorporation of nanoscale CNTs with conventional micro scale fiber reinforcement in polymeric composites can be obtained by modifying either the matrix or the fibers. Qian et al²⁴ mentioned that the most common manufacturing process for hybrid composites (composites with at least two levels of reinforcement, at micro and nano-scale) is based on shear mixing the CNTs into the resin system, followed by infusion/impregnation and consolidation processes. This entire manufacturing procedure is limited by the CNTs loadings due to the matrix viscosity increase. Karapappas et al²⁵ employed a torous mill device for dispersing CNTs into an epoxy system, a later on the hand layup process was applied followed by an autoclave consolidation. For Mode I fracture toughness, the results were consistent, in other words, an increase on CNT levels will lead to a correspondent increase on Mode I fracture toughness. For Mode II, however, a different scenario was noticed. The

intermediate concentration (0.5 wt%) got the highest value. This could indicate some problems during the dispersion process and at interface nano-modified matrix/fibers. To try to overcome this problem Seyhan et al²⁶ used the three-roll mill. Although the dispersion quality was improved, the matters of CNTs loadings remained. They were able to disperse only 0.1 wt% of CNTs.

Khan and Kim²³, however, discussed alternative techniques such as, direct CNTs in situ growth, manual spreading or spraying the CNTs among others. The work reported by Garcia et al²⁷ can be described as the in situ CNTs growth process. In this case, they employed alumina fibers and hand layup process. They reported an increase on interlaminar shear strength (ILSS), close to 69% with small standard deviation.

The work done by Arai et al²⁸ fits on second category, as they dispersed a CNT powder using a sifter into carbon/epoxy prepregs. They discussed the influence of the testing method into the interlaminar shear strength. A similar approach, the sifter usage into nano/micro structures (in this case vapor grown carbon fibers - VGCF) was employed by Li et al²⁹. Based on mode I fracture toughness results presented by Li et al, it seems that an saturation limit on VGCF is around 20 g/m². Moreover, the zigzag fracture pattern could be the reason for the increase on fracture toughness, as the energy release rate is higher. The work done by Joshi and Dikshit³⁰ followed the idea of dispersing/transfer CNTs into prepreg surfaces. They sprayed an ethanol/CNT solution into a peel cloth and then the CNTs were mechanically transferred to the prepregs by applying a pressure. This procedure has two major problems: first ethanol is harmful for prepregs and the second problem is that by spraying the solution into the cloth and later transferring to the prepregs, there is always the possibility of agglomeration and non-uniform CNT distribution. This seems the case for high CNTs concentrations (2.25 g/m² and 3.62 g/m²) employed by Joshi and Dikshit³⁰. To avoid the problem of prepregs degradation by ethanol, Davis and Whean³¹, used not impregnated carbon fibers. The amount of CNTs employed was 0.3 wt% and 0.5 wt%, a very small percentage. After spraying the ethanol/CNT solution into the fibers, they allowed the ethanol evaporation, and later employed the heated vacuum resin transfer molding process (HVRTM). Although they reported an increase on failure initiation close to 23%, their standard deviation indicates problems into the CNTs homogeneity. The resin flow during the HVRTM could simply wash out the CNTs in different regions of the composite panel.

A more efficient way to transfer CNTs to prepregs and/or not impregnated fibers was described by Garcia et al³². In their case, they did an in situ CNT growth in a Si substrate, and the transfer were performed by rolling the prepregs into a cylinder and then the cylinder was rolled over the Si substrate while applying a small pressure. They reported an increase on energy release rate in Mode II close to 300% with small standard deviation.

This paper discusses the advantages and disadvantages of CNTs in situ growth into not impregnated carbon fibers where the CNT forest is partially filled by the net resin during the impregnation process. Differently from the work done by Garcia et al³² where the CNT forest was completely filled with resin, in this paper the CNT forest was partially filled by the net resin. By employing this strategy, the bridging condition is explicitly imposed.

MATERIALS AND METHODS

As discussed by Mathur et al³³, thermal CVD has high growth rate, i.e. 10 $\mu\text{m}/\text{min}$, and the CNTs diameters ranges from $\approx 40\text{-}60\text{ nm}$. Moreover, Raman spectroscopy indicates a good crystallinity of multiwall carbon nanotubes (CTN's). In this research, a thermal CVD device from *FirstNano* was used for growing CNTs directly into glass fibers. CNTs can be grown over a temperature range of 600-900 °C using thermal CVD. After a series of tests, the optimum temperature, considering the CNTs alignment, was selected as 750 °C at an inert atmosphere (argon). The precursor employed was a mix of ferrocene and toluene (2%). The precursor was evenly distributed into the fibers' cloth, and later on the fibers' cloth with the precursor was place in the furnace main heating zone. The temperature gradient from the furnace center to the edge was ≈ 10 °C/cm, at a nominal temperature of 750 °C. The CNTs grown for this research were mainly Multiwall Carbon Nanotubes (MWNT).

The plain weave fiber glass used in this research has an areal density of 180 g/m^2 . To be able to understand the carbon nanotubes effect as interlayer into carbon/epoxy laminated composites, five different CNTs forests were grown *in situ* into the plain weave fiber glass. These fiber glass fabrics loaded with CNTs were placed between two layers of carbon fibers. The carbon fibers have a plain weave configuration and areal

density of 200 g/m². The epoxy system employed here is based on *diglycidil ether bisphenol A* (DGBA) resin and an amine hardener, i.e. AR300 and a mix of AH300/AH150 supplied by Barracuda Composites Inc. The resin/hardener ratio employed was 100:27. The fiber/epoxy system ratio is equal to 50:50. The resin impregnation is based on hand lay-up while the composite final consolidation is performed by cure under vacuum. The total time for cure was 24 hours, 6 under vacuum and the remaining under air.

According to Koo et al³⁴, during the nanoparticles dispersion into polymeric matrices nano-structures are formed. The two most common detection techniques to nano-structures identification are X-ray diffraction and electron microscopy. In this research, X-ray diffraction (XRD) experiments were carried out on a Shimadzu XRD-6000 X-ray diffract meter with Cu ($\lambda=0.154$ nm) irradiation at 40 kV and 30 mA using a Ni filter. Data were recorded in the range from 2 to 80 deg in a continuous scanning at 2 degrees per minute and sampling pitch of 0.02 deg. . The high resolution scanning electron microscope (HRSEM) used was a Quanta 200 - FEG - FEI, while the transmission electron microscope (TEM) employed was a Tecnai – G2-20-FEI. As mentioned by Dresselhaus et al³⁵, Raman spectroscopy is also a powerful tool for studying carbon based nanostructures, i.e. CNTs and graphene nanosheets. In this study, the Raman spectroscopy analysis was performed using a DilorXY 800 Raman spectrograph. The DilorXY 800 Raman spectrograph has an 800 mm focal length triple spectrograph, f/6 subtractive or additive fore-monochromator - Gratings 1200 g/mm, spectral range 27,000 cm⁻¹ to 5 cm⁻¹, and it is equipped with a 2 watts argon laser with wavelength of 514.5 nm or 488 nm, a 10 nW HeNe laser with wavelength of 632.8 nm. The scanning is performed by a motorized xy stage for confocal microscope with 0.1 μ m resolution and software for Raman map.

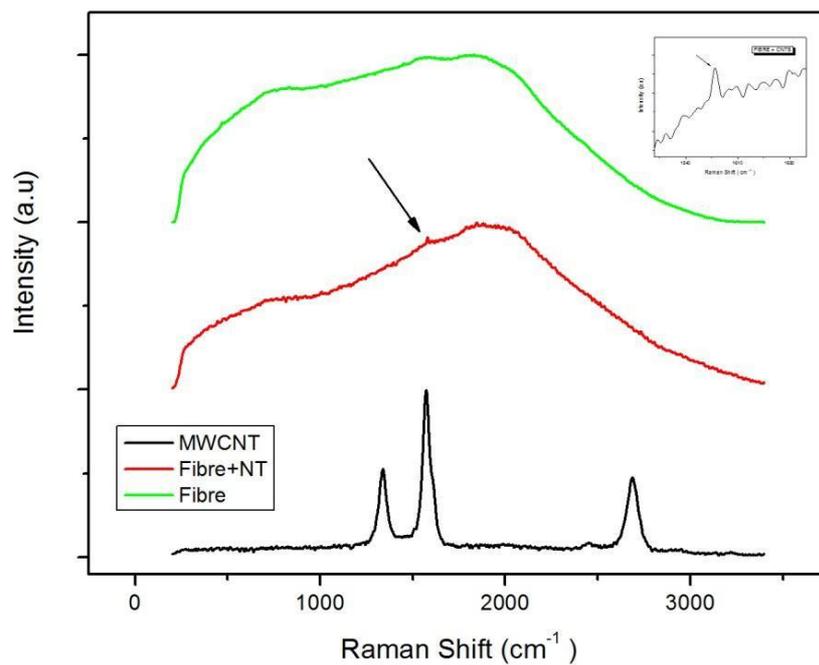
The hybrid laminated composite mechanical characterization is based on tensile tests following ASTM D 3039 standard³⁶. An EMIC DL-10000 universal testing machine with 10 KN and a 500N load cells was used to perform the tensile tests at constant displacement of 0.5 mm/min. Load and displacement were continually measured by the load cell and extensometer, respectively. Furthermore, as this research focuses on understanding the CNT inter-lamina effect into laminated composites, the concept of representative volume element (RVE) described by Ávila et al³⁷ was employed. The

hybrid composite laminate was composed of two layers of carbon fiber/epoxy with an extra inter-layer of fiber glass fabric where CNTs were grown *in situ* by thermal CVD. The total average thickness was around 0.145 mm. The other dimensions followed the ASTM D 3039 standard. By applying the RVE concept, it was possible to obtain a direct relation between the CNTs effects into the composite's macroscopic behavior.

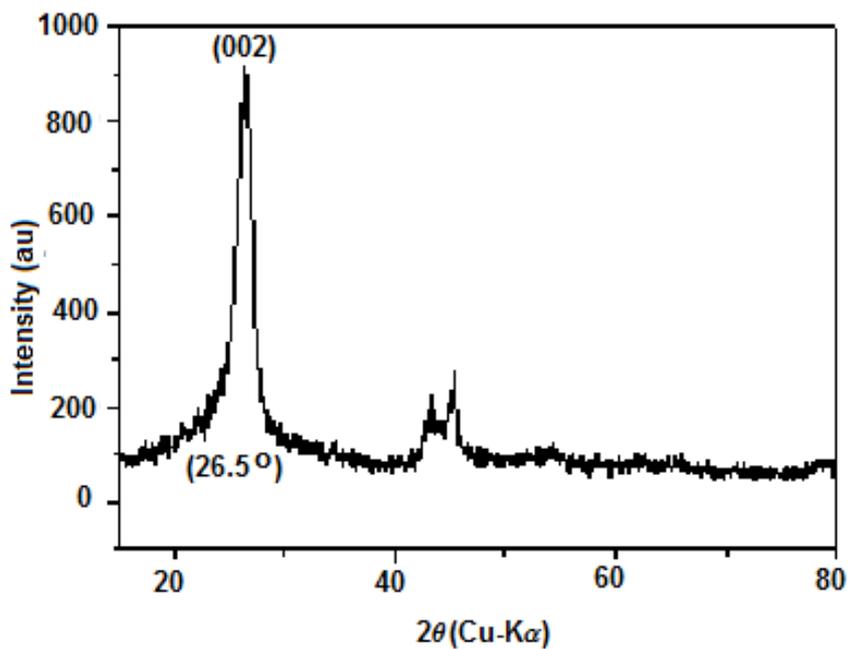
DATA ANALYSIS

As this research deals with multi-scale composite reinforcement, i.e. from nano to macro, two different approaches are employed. The first one is related to nano and micro structure analysis based on HSEM, Raman spectroscopy and x-ray diffraction analysis. The second one is based to tensile tests and failure mode analysis. By analyzing the two sets of data, it is possible to correlate the nano/micro structure formed and the hybrid composite macroscopic behavior.

Figures 1A-B show the Raman spectroscopy and the x-ray diffraction signatures for the hybrid laminated composite with CNTs as interlayer. As it can be observed in Figure 1A, for CNTs (the lower curve), three bands can be easily identified. The D band is around 1340 cm^{-1} , while the G band is located around 1580 cm^{-1} and the G' band is nearby 2685 cm^{-1} . As described by Malard et al³⁸ and Dresselhaus et al³⁵ these peak values are typical from carbon based materials. Furthermore, the narrow and intense D band could be associated to the small nanotube diameter ($\approx 20\text{ nm}$) and the high intensity can be related to CNTs length. Moreover, the narrow G band is related to the CNT's crystallinity, which is confirmed by the XRD signature shown in Figure 1B. By analyzing the second curve (fibers + CNTs), it is possible to observe the carbon fibers' amorphous behavior represented by the smooth curve. However, the carbon nanotubes G band is also observed superposed to the smooth curve. The G band is indicated by the arrow and a region's zoom is shown on Figure 1A upper right corner. Finally, the last curve (upper curve) indicates the fiber glass amorphous behavior.



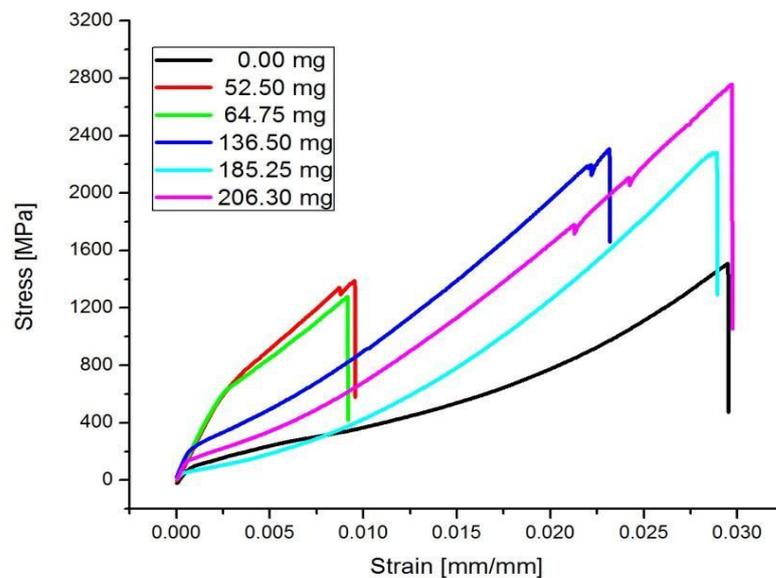
(a)



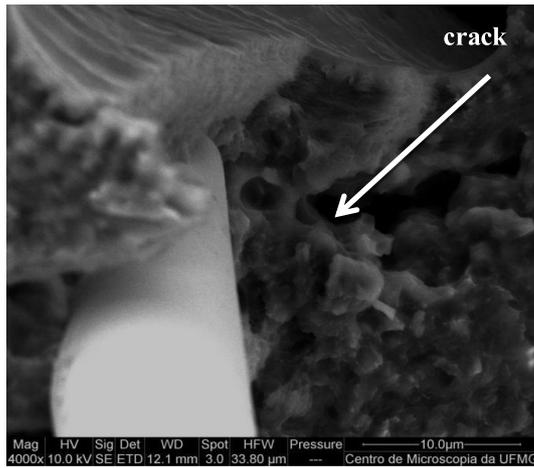
(b)

Figure 1: Fiber and CNTs characterization. (a) Raman spectroscopy; (b) CNTs' XRD signature;

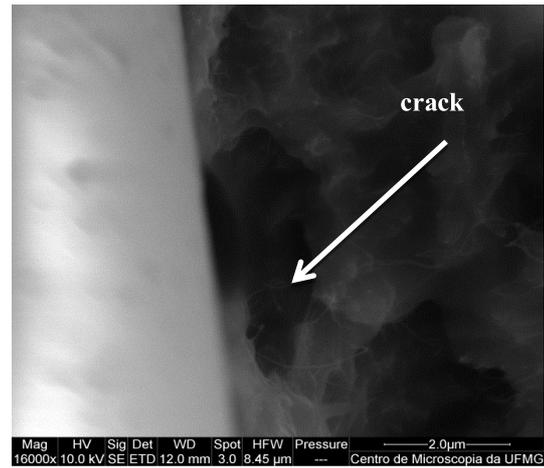
To understand the how the interlayer nanotubes impact the laminated composites' macroscopic behavior under tension five different CNTs forests were grown into the fiber glass cloths. The amount of CNTs grown in each fiber glass interlayer can be described as 52.50 mg, 64.75 mg, 136.50 mg, 185.25 mg, and 206.30 mg, respectively. Figure 2A shows the stress-strain curves for the hybrid laminated composite. As it can be noticed as we are dealing with a *RVE* (a thin laminate), the stresses are “naturally” high. Moreover, changes on peak stress and stiffness are observed. The peak stress changes seem to be attributed to the failure modes. As it can be noticed in Figure 2B cracks between fibers and also around fibers were observed. CNTs, however, are everywhere and this distribution lead to bridges between cracks (see CNTs at Fig. 2C) and consequently and increase on peak stress. As the failure mechanism is the same for both cases, the peak stress for CNTs concentrations of 52.50 and 64.75 mg are statistically similar. An increase on CNTs concentration to 136.50 mg and 185.25 mg lead to another level of peak stress, i.e. from ≈ 1350 MPa to ≈ 2300 MPa. Again the failure mechanism seems to the same for both cases (136.50 mg and 185.25 mg). No cracks are noted between fibers, but cracks were spotted on fibers and inside the CNT/matrix mix (Figures 2D-E). Finally, as expected, the increase on CNTs concentration to 206.30 mg leads to the highest peak stress (≈ 2800 MPa). This performance can be attributed to the strong bond between fibers and CNTs as it can be observed in Figs. 2G-H.



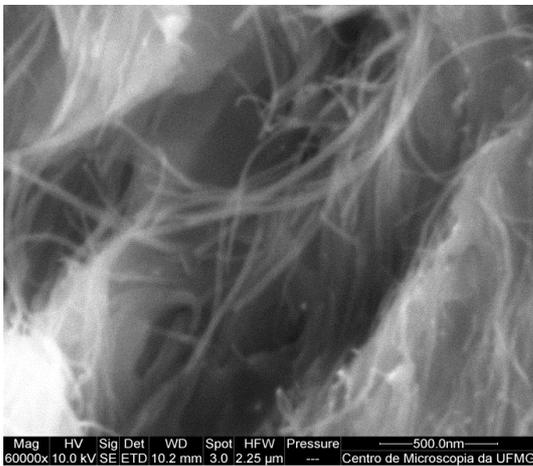
(a)



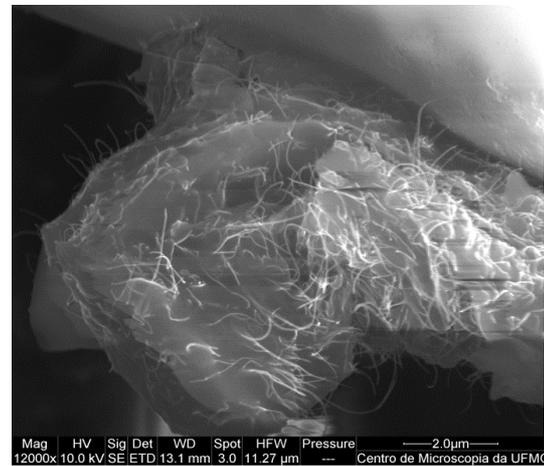
(b)



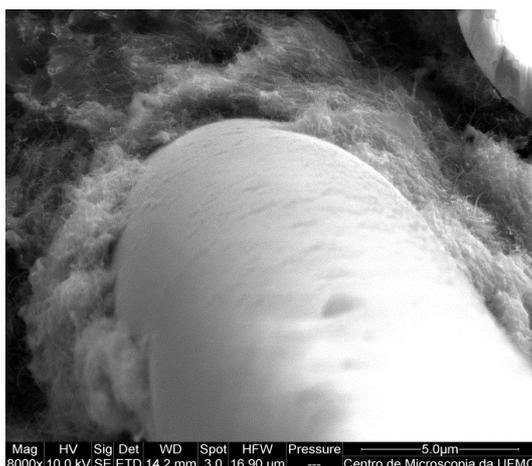
(c)



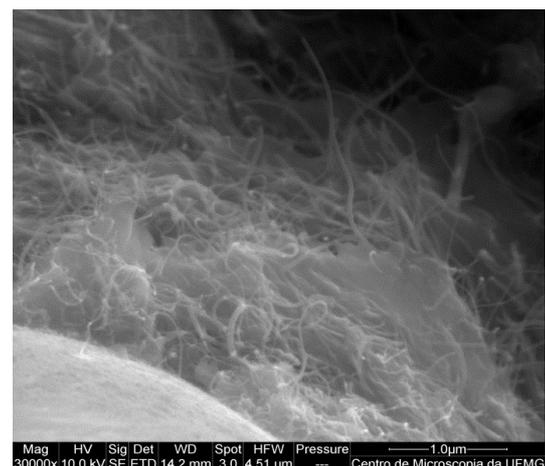
(d)



(e)



(f)



(g)

Figure 2: Hybrid laminated composite with CNT inter-layer. (a) Stress-strain curves; (b) Fiber/CNTs for 52.50 mg; (c) Fiber/CNTs for 64.75.50 mg; (d-e) Fiber/CNTs for 136.50 mg; (f) Fiber/CNTs for 185.25 mg; (g) Fiber/CNTs for 206.30 mg.

In summary, when peak stresses are considered, it is possible to conclude that the addition of the CNT interlayer lead to an increase close to 85%. However, changes on stiffness during the tensile test indicate changes on nano/micro-structures due to damage. The increase on stiffness from 33.99 GPa (from samples with no CNTs) to 235.13 GPa (from samples with CNT concentrations of 52.50 mg and 64.75 mg) was not only due to the CNT concentration but it is also related to the CNTs distribution. As cited by Thostenson et al³⁹, an increase on stiffness is associated to a decrease on displacement and strain, and vice-versa (as shown in Fig. 2A).

CONCLUSIONS

CNT interlayers were successfully introduced to carbon fibers/epoxy laminated composites. An increase on peak stress close to 85% was witnessed when CNTs interlayer with 206.30 mg was placed in carbon fiber/epoxy laminates. The failure mechanisms are associated to CNTs distribution between and around carbon fibers. These CNTs are also accountable for crack bridging formation and the increase on peak stress. The initial stiffness is strongly affected by the CNT interlayer, however, changes on stiffness is related to changes on nano/micro-structure due to damage. Cracks between fibers were observed in hybrid composites with interlayers made of 52.50 mg and 64.75 mg. When the amount of nanotubes is increased to 136.50 mg and 185.50 mg, no cracks are noted between fibers, but cracks were spotted on fibers and inside the CNT/matrix mix. Finally, when the CNT amount reached 206.30 mg, the main failure mode was fiber breaking, as a strong bond between fiber/CNTs was observed by SEM.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported in part by the AFOSR under contract FA9550-10-1-0050, the Brazilian Research Council (CNPq) under grants number 303447/2011-7 and 472583/2011-5, and the Minas Gerais State Research Foundation (FAPEMIG) grant TEC-PPM00192-12. The authors are grateful to the UFMG's Center of Microscopy and Microanalysis for the technical support. A special acknowledgment is due to the Nanomaterial's Laboratory from the Physics Department of Universidade Federal de Minas for his meticulous work on carbon nanotube growth.

REFERENCES

1. Saito, R., Dresselhaus, G., M.S. Dresselhaus, M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, p.1-53, 2005.
2. Kalamkarov, A.L., Georgiades, A.V., Rokkam, S.K., Veedu, V.P., Ghasemi-Nejhad, M.N., *Int. J. Solid Struct.* V. 43, p. 6832-6854, 2006.
3. Frankland, S.J.V , Harik, V.M., Odegard, G.M., Brenner, D.W., Gates, T.S., *Compos. Sci. Tech.* v. 63 p. 1655-1661, 2003.
4. Jin, Y., Yuan, F.G., *Compos. Sci. Tech.* v.63, p. 1507-1515, 2003.
5. Agrawal, P.M., Sudalayandi, B.S., Raff, L.M., Komanduri,R., *Comput. Mat. Sci.* v. 38, p. 271-281, 2006.
6. Belytschko, T., Xiao, S.P.,Schats, G.C., Ruoff, R.S., *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 2354301-2354308, 2002.
7. Lurie, S., Belov, P.,Volkov-Bogorodsky, D., Tuchkova, N. *Comput. Mat. Sci.* v. 28, p. 529-539, 2003.
8. Gates, T.S., Odegard, G.M., Frankland, S.J.V., Clancy, .C., *Compos. Sci. Tech.* v. 65, p. 2416-2434, 2005.
9. Liu, W.K., Karpov, E.G., Zhang, S., Park, H.S. *Appl. Mech. Eng.* V.193, p. 1529–1578, 2004.
10. Ruoff, R.S., Pugno, N.Mechanics of nanostructures, in: *Nanomechanics of Materials and Structures*, T.S. Chuang et al. (Eds.) Springer, New York, pp. 199-203, 2006.
11. Li, C. Chou, T-W. *Int. J. Solids Struct.* V. 40, p. 2487-2499, 2003.
12. Ávila, A.F., Eduardo, A.C., Silva Neto, A., *Computers and Structures*, v. 89, p. 878-892, 2011.
13. Ávila, A.F., Yoshida, M.I., Carvalho, M.G.R., Dias, E.C., de Ávila Jr., J., *Composites Part B*, v. 41, p. 380-387,2010
14. Kim, M., Park, Y-B., Okoli, O. I., Zhang, C. *Compos. Sci. Tech.*, v. 69, p. 335-342, 2009.
15. Chou, T-W., Gao, L., Thostenson, E., Zhang, Z., Byun, J-H. *Compos. Sci. Tech.*, v. 70, p. 1-19, 2010.
16. Wicks, S. S., de Villanova, R. G., Wardle, B. L., *Compos. Sci. Tech.*, v. 70, p. 20-28, 2010.
17. Shokrieh, M. M., Rafiee, R., *Composite Structures*, v. 92, p. 2415-2420, 2010.
18. Ma, P-C., Siddiqui, N. A., Marom, G., Kim, J-K., *Composites Part A*, v. 41, p.1345-1367, 2010.
19. Domingues, D., Logakis, E., Skordos, A.A., *Carbon*, v. 50, p. 2493-2503,2012.
20. Wu, G-P., Wang, Y-Y, Li, D-H, Lu, C-X., Shen, W-Z., Li, X-T., Feng, Z-X., *Carbon*, v. 49, p.2141-2161, 2011.
21. De Riccardis, M.F., Carbone, D., Makris, Th. D., Giorgi, R., Lisi, N., Salernitano, E., *Carbon*, v. 44, p.671-674, 2006.
22. Vilatela, J.J., Deng, L., Kinloch, I.A., Young, R.J., Windle, A.H., *Carbon*, v. 49, p. 4149-4158, 2009.
23. Khan, S.U., Kim, J-K. *International Journal of Aeronautical Space Science*, v. 12, p. 115-135, 2011.
24. Qian, H., Greenhalgh, E.S., Shaffer, M.S., Bismark, A. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, p. 4751-4762, 2010.
25. Karapappas, P.,Vavouliotis, A., Tsotra, P., Kostopoulos, V., Paipetis, A. *Journal of Composite Materials*, v. 43, p. 977-985, 2009.
26. Seyhan, A.T., Tanoglu, M., Schulte, K. *Engineering Fracture Mechanics*, v.75, p. 5151-5162, 2008.
27. Garcia, E.J., Wardle, B.L., Hart, A.J. *Composites Part A*, v. 39, p. 1065-1070, 2008.
28. Arai, M., Matsushita, K., Hirota, S. *Composites Part A*, v. 42, p. 703-711, 2011.

29. Li, Y., Horu, N., Arai, M., Hu, N., Liu, Y., Fukunaga, H. *Composites Part A*, v. 40, p. 2004-2012, 2009.
30. Joshi, S.C., Dikshit, V. *Journal of Composite Materials*, v.46, p. 665-675, 2011.
31. Davis, D.C., Whelan, B.D. *Composites Part B*, v. 42, p. 105-116, 2011.
32. Garcia, E.J., Wardle, B.L., Hart, A.J., Yamamoto, N. *Compos. Sci. Tech.*, v. 68, p. 2034-2041, 2008.
33. Mathur, A., Wadhwa, S., Tweedie, M., Hazra, K.S., Dickinson, C., Roy, S.S., Mitra, S.K., Misra, D.S., McLaughlin, J.A., *Physica E*, v.44, p.29-36, 2011.
34. Koo, J.H., Loa, S.C., Lee, J., Chen, D.Z., Lam, C., Yong, W., Londa, M., Pilato, L.A., *J. Mat. Sci.*, v.46, p. 3583-3589, 2011.
35. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. *Physics Report*, v. 409, p.47-99, 2005.
36. ASTM D 3039 Standard. *ASTM Year Book of Standards*, v.8.03, p. 1-19, 2011.
37. Avila, A.F., Eduardo, A.C., Neto, A.S., *Computer Structures*, v. 89, p.878-892, 2011.
38. Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., *Physics Reports*, V. 473, p. 51-87, 2009.
39. Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T-W., *Compos. Sci. Tech.*, v. 65, p. 491-516, 2005.