

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas - ICEX

Departamento de Química

HÉLIO RIBEIRO

Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas

**Belo Horizonte
2015**

UFMG-ICE_x/DQ. 1073^a
T. 484^a

HÉLIO RIBEIRO

Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química.

**Belo Horizonte
2015**

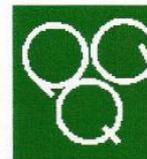
R484s Ribeiro, Hélio
2015 Síntese e caracterização de compósitos
T nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno
quimicamente modificadas [manuscrito] / Hélio Ribeiro.
2015.
x, 88 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.
Coorientadora: Hállen Daniel Rezende Calado.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Grafeno - Teses 3.
Compósitos poliméricos - Propriedades mecânicas -
Teses 4. Nanotecnologia - Teses 5. Resinas epóxi -
Teses I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora II.
Calado, Hállen Daniel Rezende, Coorientadora III.
Título.

CDU 043



"Síntese e Caracterização de Compósitos Nanoestruturados a Base de Nanofolhas de Grafeno Quimicamente Modificadas"

Hélio Ribeiro

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Glaura Goulart Silva

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG

Hállen Daniel Rezende Calado

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado - Coorientadora
UFMG

Sérgio Henrique Pezzin

UDESC

Alexander Hiroshi Kasama

Prof. Alexander Hiroshi Kasama
PETROBRAS

Nelcy Della Santina Mohallem

Profa. Nelcy Della Santina Mohallem
UFMG

Tiago Antônio da Silva Brandão

Prof. Tiago Antônio da Silva Brandão
UFMG

Belo Horizonte, 04 de março de 2015.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos do
Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais
(UFMG) sob orientação da Prof.^a Dr.^a Glaura Goulart Silva e co-orientação da
Prof.^a Dr.^a Hálleen D.R. Calado

“Qualquer caminho é apenas um caminho e não constitui insulto algum para si mesmo ou para os outros abandoná-lo quando assim ordena o seu coração (...) Olhe cada caminho com cuidado e atenção. Tente-o tantas vezes quanta julgar necessárias... Então, faça a si mesmo e apenas a si mesmo uma pergunta: possui esse caminho um coração? Em caso afirmativo, o caminho é bom. Caso contrário, esse caminho não possui importância alguma.”

Carlos Castaneda, *The Teachings of Don Juan: A Yaqui Way of Knowledge*, 1968

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a DEUS em primeiro lugar e aos meus pais que me ensinaram o grande valor da vida.
 - À Universidade Federal de Minas Gerais que me acolheu desde meus primeiros passos da graduação até a pós-graduação fazendo parte integrante da minha vida.
 - Em especial à professora Dr^a Glaura Goulart Silva pela orientação, dedicação constante, profissionalismo e confiança em meu trabalho.
 - À professora Dr^a Hallen Daniel Resende Calado pela coorientação e revisão dos trabalhos e ao professor Dr. Filiberto González Garcia da Universidade Federal de Itajubá pela colaboração no estudo do sistema epóxi.
 - Ao Conselho Nacional de Ciência de Desenvolvimento Científico (CNPq), o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT-carbono) e à Petrobras pelos recursos financeiros fornecidos e apoio ao projeto.
 - Aos professores e profissionais do programa de pós-graduação em Química, em especial: Dr^a Rosemeire Brondi Alves, Dr. Rodrigo Lassarote Lavall, Dr. Vinícius Caliman, Dr^a Arilza Oliveira Porto, Dr^a Nelcy D. S. Mohallen e Dr. Tiago A. S. Brandão.
 - Aos professores do Departamento de Física da UFMG, em especial Dr. Roberto Magalhaes Paniago pelas análises de XPS e ao Dr. Cristiano Fantini Leite pelas análises de espectroscopia Raman.
 - À Dr^a Bluma Guenther Soares do Instituto de Macromoléculas IMA/UFRJ e ao doutorando Luís Carlos O. Silva pelas análises de DMA. Ao prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) pelas análises de *FTIR* e espectroscopia Raman dos compósitos.
 - Ao Centro de Microscopia da UFMG em especial a Dr^a Luciana Moreira Seara pelas análises de microscopia de varredura por sonda e ao MSc Douglas Rodrigues Miquita pelas imagens de MET e MEV.
 - Aos companheiros e amigos do grupo epóxi em especial Dr. Wellington Marcos Silva, Juliana Cardoso Neves pelo grande auxílio e ajuda efetiva neste trabalho. Aos amigos e parceiros Magnovaldo Lopes Carvalho e Ana Paula Pereira Alves pela colaboração.
 - Ao Alessandro Almeida Oliveira pelo incentivo constante nas horas difíceis e pela revisão deste trabalho.
-

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 GRAFENO, ESTRUTURA, PROPRIEDADES FÍSICAS E PRINCIPAIS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	2
1.2 FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DO GRAFENO	6
1.3 SISTEMA EPÓXI.....	10
1.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO	13
1.5.1 NANOINDENTAÇÃO	19
1.5.2 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	23
1.5.3 O MÉTODO DE <i>FLASH LASER</i>	26
2. OBJETIVOS GERAIS	29
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MATERIAIS DE PARTIDA	30
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOFOLHAS DE GO	31
3.3 ELABORAÇÕES DOS COMPÓSITOS	32
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	32
3.4.1 NANOFOLHAS DE GO E GO-TEPA	32
3.4.2 EPÓXI PURO E COMPÓSITOS.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI DER-331 E DO AGENTE DE CURA DEH- 24	36

4.1.1 ESTUDO DO ESPECTRO DE FTIR DA RESINA EPÓXI COMERCIAL DER-331.....	36
4.1.2 ESTUDO DO ESPECTRO DE ¹ H-RMN DA RESINA COMERCIAL DER-331	37
4.1.3 CÁLCULO DO EQUIVALENTE PESO EPÓXI E OUTROS PARÂMETROS FUNCIONAIS DA RESINA EPÓXI COMERCIAL DER 331 A PARTIR DOS RESULTADOS DA ANÁLISE DO ¹ HRMN	39
4.1.4 ESTUDO DO ESPECTRO DE FTIR DO AGENTE DE CURA DEH 24.....	42
4.1.5 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE A RESINA EPÓXI DER-331 E O AGENTE DE CURA DEH-24 ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFOLHAS DE GRAFENO.....	46
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	46
4.2.2 ESTUDO POR TERMOGRAVIMETRIA	49
4.2.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS).....	50
4.2.4 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
4.2.5 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	55
4.3.1 ESTUDO ATRAVÉS DE IMAGENS DE MEV	55
4.3.2 ESTUDOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E ESPECTROSCOPIA RAMAN DO EPÓXI PURO E COMPÓSITOS.....	57
4.3.3 ESTUDO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)..	59
4.3.4 ESTUDO POR ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	61
4.3.5 ESTUDO POR NANOINDENTAÇÃO.....	63
4.3.6 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA	65
4.3.7. ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS	68
REFERÊNCIAS	72

APÊNDICE A	82
A-1 ¹³ C-RMN DO AGENTE DE CURA DEH-24.....	82
APÊNDICE B1- DADOS EXPERIMENTAIS PARA O CÁLCULO DA CAPACIDADE CALORÍFICA (<i>CP</i>), OBTIDOS A PARTIR DA NORMA ASTM E 1269-05.	84
APÊNDICE C.....	86
C.1 SÍNTESE DE NANOFOLHAS DE GO E GO-TETA	86
C.1.1 MATERIAIS DE PARTIDA.....	86
C.2 PREPARAÇÃO DO GO.....	86
C.3 PRODUÇÃO DO GO-TETA.....	87
C.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	87
C.5 RESULTADOS.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura-1 Esquema modificado da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono.	3
Figura-2 As propriedades eletrônicas do grafeno dependem do seu número de camadas e da disposição das folhas. Em (a) estrutura eletrônica de banda do grafeno. Em (b) mapa de polidispersabilidade eletrônica para diferentes quantidades de camadas gráficas. Em (c) diferentes disposições dessas camadas.....	5
Figura-3 Esquema da estrutura das nanofolhas do grafite (a) e do GO (b) após o processo oxidativo.....	7
Figura-4 Dispersões de GO em água e em diferentes solventes orgânicos obtidas através do banho de ultrassom por uma hora. Acima estão as dispersões imediatamente após o banho e abaixo estão as dispersões três semanas depois.	8
Figura-5 Esquema da funcionalização covalente do GO usando o isocianato. O isocianato reage com os grupos hidroxilas e carboxilas formando carbamatos e amidas respectivamente.....	9
Figura-6 Estrutura molecular de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).	10
Figura-7 Imagens de microscopia ótica para os compósitos de RGO preparados: (a) sem o uso do moinho de bolas, (b) com o moinho de bolas. Resultados obtidos para o módulo de elasticidade e flexão (c,d). Valores obtidos da tenacidade à fratura (e) para as amostras <i>HD</i> e <i>PD</i>	15
Figura-8 (a) Esquema de preparação do compósito <i>AG/E</i> . (b) Corpo de prova usado para a medida de condutividade térmica. (c) Orientações das direções realizadas nas medidas paralelas e perpendiculares ao alinhamento das <i>MLG</i> . (d) Dependência da condutividade térmica com a temperatura para os compósitos formados por <i>AG/E</i> e <i>DG/E</i>	17
Figura-9 (a) Indentador piramidal do tipo de <i>Berkovick</i> . (b) Perfil da superfície de uma amostra após um processo de indentação.	19
Figura-10 Curva típica tensão deformação utilizando um indentador do tipo <i>Berkovick</i>	20
Figura-11 Deformação elástico-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação, modificado.....	21
Figura-12 Curva típica de tensão versus deformação senoidais.....	23
Figura-13 Representação de curvas típicas de E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura característicos de polímeros termorrígidos..	26
Figura-14 Princípios gerais do método de <i>Flash Laser</i> , onde T_m é a temperatura máxima alcançada pelo corpo de prova, T_i é a temperatura inicial, e $t_{1/2}$ é o tempo de médio	27
Figura-15 Esquema da síntese do GO-TEPA (b) a partir do GO (a).....	31
Figura-16 Esquema da preparação de compósitos a base de epóxi GO e GO-TEPA.	32
Figura-17 Espectro no FTIR de 4000-400 cm^{-1} para a resina epóxi DER-331.	37
Figura-18 Espectro ^1H -RMN da resina epóxi DER-331 (a) e do epóxi padrão Aldrich (b). À direita, verifica-se a ampliação da região do espectro entre 4,0 e 4.1 ppm (pico i).	38

Figura-19 Estrutura molecular de um oligômero baseado no diglicidil éter de bisfenol A, onde i representa o fragmento alifático e n o grau de polimerização	39
Figura-20 Espectro no FTIR para o agente de cura DEH-24 (4000 a 400 cm^{-1}).....	42
Figura-21 a) $\Delta H_{\text{reação}}$ em função da concentração de agente de cura e b) T_g em função de R.....	43
Figura-22 Micrografias de MEV das nanofolhas de GO (a-c) e GO-TEPA (d-f).....	47
Figura-23 Micrografia MET para as amostras de GO (a, b) e GO-TEPA (c, d).....	47
Figura-24 Micrografia de AFM para as amostras de GO (a) e GO-TEPA (b).....	48
Figura-25 Curva de TG (a) e DTG (b) para amostras de GE, GO e GO-TEPA.	49
Figura-26 (a) Espectro de XPS estendido e de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do C1s para as amostras de GE, GO, e GO-TEPA (b-d). Espectro de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do N1s para a amostra de GO-TEPA (e).	51
Figura-27 Difração de raios X para amostras de GE, GO e GO-TEPA.	52
Figura-28 Espectro Raman para amostras de GE, GO e GO-TEPA obtidos em 514,5 nm. ...	54
Figura-29 Micrografias MEV para criofraturas de amostras do epóxi puro (a-c). Em (d-f) imagens do compósito contendo 0,5% em massa de GO. Em (g-i) imagens do compósito contendo 0,5% em massa de GO-TEPA.	56
Figura-30 Espectros de FTIR (a) e Raman obtidos em 1064 nm (b) do epóxi DER 331 curado com TETA e dos compósitos contendo nanofolhas de GO e GO-TEPA.....	58
Figura-31 Curvas representativas de DSC para: (a) epóxi puro e compósitos com GO, (b) epóxi puro compósitos com GO-TEPA em diferentes concentrações.	60
Figura-32 Módulo de armazenamento (a, c), de perda (b,d) e $\text{Tan } \delta$ (e, f) para as amostras de epóxi e compósitos contendo diferentes porcentagens em massa de GO e GO-TEPA. ...	62
Figura-33 Imagens de AFM (a-c) e curvas médias típicas de indentação (d,e) das amostras de epóxi, e compósitos contendo GO e GO-TEPA para a força aplicada de 500 μN	63
Figura-34 Histogramas para os valores de E e H do epóxi puro e para os compósitos com diferentes concentrações em massa.	64
Figura-35 Condutividade térmica e aumento percentual (η (%)) para o epóxi e compósitos contendo 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa de GO e GO-TEPA.	66
Figura-36 Visão comparativa dos resultados obtidos para o sistema GO-TEPA (a) e para o sistema GO-TETA (b) em compósitos a base de epóxi	70
Figura-A1 Espectro ^{13}C -RMN para o agente de cura DEH 24 a base de trietilenotetramina (TETA).	82
Figura-B1 Curvas obtidas por DSC, para determinação do valor da capacidade calorífica específica em função do tempo para o epóxi puro e compósitos produzidos a partir do GO e GO-TEPA.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela-1 Valores de condutividade térmica obtidos para compósitos a base de epóxi e diferentes tipos de nanopartículas.	18
Tabela-2 Composição química da resina DER-331 e do agente de cura DEH-24 fornecidos pelo fabricante.	30
Tabela-3 Resultados experimentais dos parâmetros MM , EEW , n e F obtidos por $^1\text{H-RMN}$ da resina epóxi DER-331 e padrão da Aldrich e dados fornecidos pelo fabricante.	41
Tabela-4 Valores médios de T_g para o epóxi puro e compósitos produzidos com GO e GO-TEPA.	60
Tabela-5 Valores médios do módulo de elasticidade (E), dureza (H) e relação h_{res}/h_{max} obtidos por nanoindentação. Valores médios da condutividade térmica (k), temperatura de transição vítrea (T_g) para o epóxi puro e compósitos produzidos com GO e GO-TEPA com diferentes % em massa.	67
Tabela-A1 Análise do espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ para DEH-24.	83
Tabela-B1 Valores médios da capacidade calorífica e da densidade do epóxi e compósitos a base de GO e GO-TEPA em epóxi.	85
Tabela-C1 Valores do grau de funcionalização covalente das nanofolhas de GO, módulo de elasticidade, dureza (obtidos por nanoindentação) e valores de T_g (obtidos por DSC) para compósitos a base de epóxi contendo GO-TETA e GO-TEPA.	88

LISTA DE ABREVIATURAS

¹³C-RMN- Ressonância Magnética nuclear de carbono-13

¹H-RMN- Ressonância Magnética nuclear de hidrogênio

AFM - Microscopia de Força Atômica

AG/E - Compósitos baseados *em* multicamadas de grafeno verticalmente alinhadas em epóxi (AG/E)

Ct- Condutividade térmica

DDA - Dodecilamina

DG/E – Dispersão de MLG em Epóxi

DGEBA - Diglicidil éter de bisfenol A

DMA (DMTA) - Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DMF - Dimetilformamida

DMSO- Dimetilsulfóxido

DRX- Difração de raios X

DRX- Difração de raios X

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Derivada da medida termogravimétrica

EEW- Equivalente peso epóxi

FTIR - Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier

GO - Óxido de grafeno

GO-TEPA - GO funcionalizado com tetraetilenopentamina

HMFA- Hexametilfosforamida

MEHA - Massa equivalente de hidrogênios ativos

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

MLG- Multicamadas de grafeno
NFC- Nanofibras de carbono
NMC- Nanomateriais de carbono
NMP- N-metil-2-pirrolidona
NTC- Nanotubos de carbono
ODA- Octadecilamina
PTFE - politetrafluoroetileno
RGO - óxido de grafeno reduzido
TEPA- Tetraetilenopentamina
TETA- trietilenotetramina
 T_g - Temperatura de transição vítrea
TG- Termogravimetria
THF- Tetrahidrofurano
UV-Vis - Ultravioleta -visível
XPS- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a influência do grupo tetraetilenopentamina (TEPA), covalentemente ligado às paredes do óxido de grafeno (GO), nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos baseados em diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). As nanofolhas de GO-TEPA foram sintetizadas de forma rápida, em reação assistida por radiação de microondas. A mistura das nanocargas na resina epóxi foi realizada em moinho de rolos objetivando alcançar dispersões homogêneas. A morfologia e as propriedades das nanofolhas de GO e GO-TEPA foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e espectroscopia Raman. Compósitos contendo 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa de GO e GO-TEPA foram preparados e melhorias consideráveis no comportamento térmico e mecânico desses materiais foram observadas. Os compósitos produzidos foram caracterizados por MEV, calorimetria exploratória diferencial (DSC), nanoindentação, análise térmica dinâmico-mecânica (DMA) e pelo método de flash laser. Medidas de nanoindentação demonstraram aumentos significativos de até 73% no módulo de Young e 140% na dureza para o compósito contendo 0,5% em massa de GO-TEPA. As medidas de condutividade térmica (CT) mostraram ganhos de até 103% para os compósitos em relação ao polímero puro. O desempenho térmico e mecânico dos compósitos produzidos foi confirmado por medidas de DMA e por DSC que revelaram aumentos de até 20°C em suas temperaturas de transição vítrea (T_g). O bom desempenho termomecânico desses compósitos dependeu fortemente do grau de esfoliação e dispersabilidade das nanocargas na matriz polimérica, os quais estão associados à extensão da modificação química das nanofolhas do grafeno.

Palavras Chaves: Resina epóxi, funcionalização química, óxido de grafeno, microondas, tetraetilenopentamina, nanocompósitos, propriedades térmicas e mecânicas.

ABSTRACT

In this study, the influence of the tetraethylenepentamine (TEPA), covalently bound to the walls of graphene oxide (GO), on the thermal and mechanical properties of nanocomposites based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene was investigated. The GO-TEPA nanosheets were synthesized in a fast reaction assisted by microwave radiation. The mixture of nanofiller with epoxy resin was carried out by roller mill in order to reach homogeneous dispersions. The morphology and properties of nanosheets of GO and GO-TEPA were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG/DTG) and Raman spectroscopy. Composites containing 0.1, 0.3 and 0.5 wt% of GO and GO-TEPA were prepared and improvements in the thermal and mechanical behavior of these materials were observed. The composites were characterized by SEM, differential scanning calorimetry (DSC), nanoindentation, dynamic mechanical thermal analysis (DMA) and by the flash laser method. Nanoindentation measurements showed significant increases of up to 73% on Young's modulus and 140% on hardness for the composite containing 0.5 wt% GO-TEPA. The thermal conductivity measurements showed gains of up to 103% for composites compared to pure polymer. The thermal and mechanical performance of composites was corroborated by DMA and DSC measurements that showed increases of up to 20°C in the glass transition temperature (T_g). The good thermomechanical behavior of the composites strongly depends on the degree of exfoliation and dispersability of nanofillers in the polymer matrix, which are associated with the extent of chemical modification of graphene nanosheets.

Keywords: Epoxy resin, chemical functionalization, graphene oxide, microwave, tetraethylenepentamine, nanocomposites, thermal and mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por materiais compósitos de alto desempenho tem sido crescente em diversos ramos da indústria atual e tem como foco obter ganhos em propriedades físico-químicas, redução de massa e custo em relação aos materiais usuais [TANG *et al.*; 2013]. Os nanocompósitos a base de nanomateriais de carbono (NMC) tais como nanotubos de carbono (NTC) e grafeno apresentam-se como casos de reconhecido interesse em materiais não convencionais para aplicações em vários setores, tais como, o petrolífero, aeroespacial, automobilístico, naval, desportivo, dentre outros. As exigências e requisitos no desempenho térmico e mecânico destes materiais vem ganhando relevância, assim como seus métodos de produção. Geralmente elevados valores de resistência mecânica e rigidez, assim como boa condutividade térmica são procurados para estes materiais, particularmente em sistemas poliméricos [SHEN *et al.*; 2013]; [KUILA *et al.*; 2010]. Neste trabalho de doutorado, os esforços foram concentrados na preparação de nanofolhas de GO e GO modificado com TEPA e na elaboração de compósitos de matriz epóxi pela adição das nanocargas em diferentes concentrações. Estabelecer a melhor rota de síntese das nanofolhas de grafeno aminofuncionalizadas e definir a metodologia de processamento de compósitos destes grafenos para obter dispersões eficientes em resina epóxi foram os desafios experimentais mais significativos. Além disso, uma caracterização química consistente dos materiais de partida comerciais, utilizados para a síntese do sistema epoxídico foi realizada a fim de subsidiar a discussão sobre o sistema compósito dentro de toda a sua complexidade.

A descrição da metodologia empregada em cada etapa, os resultados obtidos e a discussão dos mesmos estão descritos neste documento nesta ordem. Uma revisão bibliográfica sobre o grafeno, sua estrutura química, propriedades físicas e seus principais métodos de obtenção inicia este documento. Deve-se ressaltar que a literatura da área é extremamente vasta e, em cada tópico revisado, os principais critérios de escolha das referências são a sua mais direta relação com os objetivos deste trabalho e a opção pela manutenção da concisão do documento.

Devido à baixa dispersabilidade do grafeno em água, solventes orgânicos e matrizes poliméricas, foi realizado um breve estudo sobre os principais métodos de funcionalização covalente dessas nanofolhas e sua interação em diferentes ambientes químicos. Também foram

reportadas algumas propriedades dos compósitos formados por vários tipos de matrizes poliméricas dando ênfase principalmente a propriedades térmicas e mecânicas.

Os objetivos principais desse trabalho desenvolvido no Departamento de Química da UFMG são apresentados após o capítulo de revisão da literatura, sendo seguidos pela parte experimental onde duas metodologias utilizadas na síntese das nanofolhas de GO amino funcionalizadas e a produção e caracterização dos nanocompósitos baseados em epóxi são descritas. Os resultados experimentais e sua discussão constituem o capítulo principal que se inicia com a caracterização do sistema epoxídico comercial, continua com a caracterização das nanofolhas de grafeno e, por fim, apresenta a investigação das propriedades e morfologia dos compósitos. O tópico final é o de conclusões que apresenta algumas perspectivas para a continuidade do trabalho. Também foi apresentado um apêndice contendo resultados complementares importantes para este trabalho, como os espectros de ^{13}C -RMN e ^1H -RMN do epóxi e endurecedor, dentre outros.

1.1 GRAFENO, ESTRUTURA, PROPRIEDADES FÍSICAS E PRINCIPAIS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

O uso de nanomateriais de carbono como aditivos na preparação de compósitos poliméricos abriu uma nova dimensão nos campos da ciência e tecnologia dos materiais. Em particular, o emprego do grafeno em compósitos tem atraído grande interesse da comunidade científica devido as suas propriedades físicas excepcionais, fazendo dessas nanoestruturas excelentes candidatas para uso potencial em materiais avançados nas indústrias eletrônica, automotiva, mecânica, aeroespacial e para a aplicação em supercapacitores, células solares, dispositivos de memória, transistores, biossensores, distribuidores de drogas, dentre outros [CHUA *et al.*; 2014]; [TANG *et al.*; 2013]; [SHEN *et al.*; 2013]; [WAN *et al.*; 2013], [YANG *et al.*; 2013], [KUILA *et al.*, 2012], [ALLEN *et al.*, 2010].

Entretanto, avanços nesses setores dependem da habilidade de se produzir nanofolhas de grafeno, bem como de inseri-las eficientemente em arquiteturas cada vez mais complexas. A melhoria das propriedades físico-químicas desejadas para cada dispositivo ou material, depende do grau de dispersão desses nanomateriais, por exemplo, em sistemas de solventes e líquidos iônicos, [KUILA *et al.*, 2012]; [PAREDES *et al.*; 2008]; [BORGES *et al.*; 2012]; [CHUA *et al.*; 2014]; em matrizes poliméricas [TANG *et al.*; 2013]; [SHEN *et al.*; 2013]; [KUILA *et al.*,

2012], [RIBEIRO *et al.*; 2013] ou em materiais cerâmicos [PORWAL *et al.*; 2013]. Em particular, o grau de esfoliação e modificação química das nanofolhas de grafeno como promotores de uma interação eficiente entre a nanocarga e o agente hospedeiro também determinam as propriedades físicas finais do material compósito produzido.

O grafeno foi teoricamente estudado na década de 60 quando, em 1962, *Boehm* e colaboradores separaram finas lâminas de carbono por aquecimento e redução do óxido de grafite [BOEHM *et al.*; 1962]. Entretanto, acreditava-se até então que essas nanofolhas quando isoladas eram termodinamicamente instáveis em condições ambientes. Em 2004, Geim e Novoselov da Universidade de Manchester produziram nanofolhas de grafeno através do processo de micro-esfoliação mecânica do grafite (*Scott Tape*) [GEIM & NOVOSELOV, 2007].

Dessa maneira, o grafeno pode ser entendido como uma única camada grafítica bidimensional estável formada somente por átomos de carbono hibridizados em sp^2 e dispostos em anéis hexagonais, podendo ser considerado teoricamente como um bloco fundamental para a construção dos outros sólidos covalentes alotrópicos do carbono hibridizados em sp^2 , tais como, o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono (NTC) [TERRONES *et al*, 2011]; [DINADAYALANE *et al*, 2012] (FIG.1).

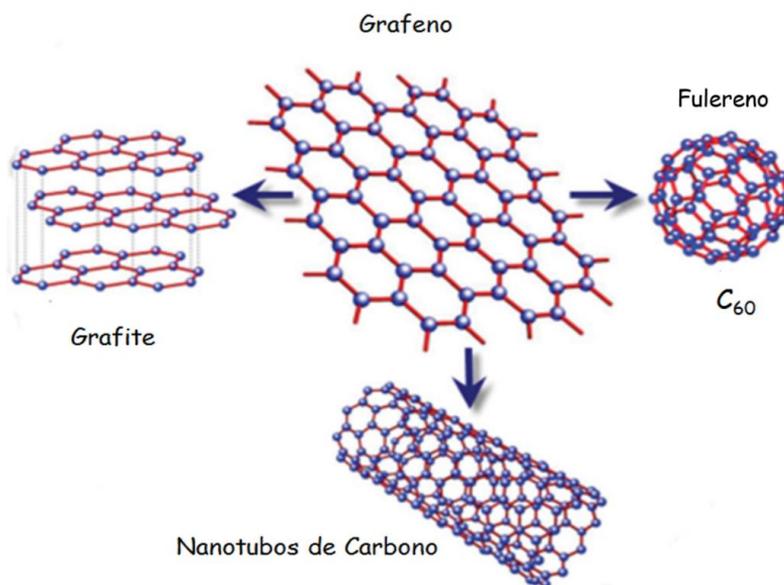


Figura-1 Esquema modificado da estrutura do grafeno como sendo um bloco de construção para outras estruturas como o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono [DINADAYALANE *et al*, 2012].

O desenvolvimento de vários métodos de preparação do grafeno vem ganhando relevância devido esta nanoestrutura exibir excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além de apresentar alta flexibilidade. Foi observado que o grafeno apresenta grande mobilidade de cargas ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [BOLOTIN *et al*,2008], duas ordens de grandeza maior que o silício e seu transporte elétrico se dá de forma balística à temperatura ambiente [TERRONES *et al*, 2011]. Sua condutividade térmica é de aproximadamente $5.000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ [BALANDIN *et al*, 2008] e apresenta elevada área superficial ($2.630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [STOLLER *et al*,2008]. Além do mais, vale a pena ressaltar que o grafeno apresenta módulo de elasticidade de 1,1 GPa e resistência à tração de 125GPa, 200 vezes maior que o aço [LEE *et al*, 2008].

Usando aproximações do modelo de elétrons fortemente ligados (*Tight Binding Model*), que não será abordado neste trabalho, foi verificado que o comportamento eletrônico do grafeno é compatível a de um semicondutor de *gap* nulo [WALLACE *et al* .; 1947] e sua célula unitária no espaço recíproco (zona de *Brillouin*) pode ser observada na FIG.2a, onde são mostrados os pontos *K*, *M* e *Γ* de mais alta simetria. Os orbitais π , responsáveis pela condutividade elétrica, se dispersam em duas bandas distintas, que se tocam no ponto *K* no nível de Fermi. Próximos a este ponto, as energias dos elétrons são linearmente dependentes de seus vetores de ondas e comportam-se como partículas relativísticas devido ao fato de apresentarem forte efeito Hall quântico [ZHANG, *et al*, 2005]. Somente os elétrons que estão próximos ao ponto *K* participam do processo de condução eletrônica [FUHRER *et al* .; 2010]. As nanofolhas contendo duas camadas de grafeno exibem bandas eletrônicas parabólicas, enquanto que as de três camadas, apresentam bandas eletrônicas como uma combinação de uma mono e bicamadas e tendem a sobrepor-se (FIG.2b) [TERRONES *et al*.; 2011].

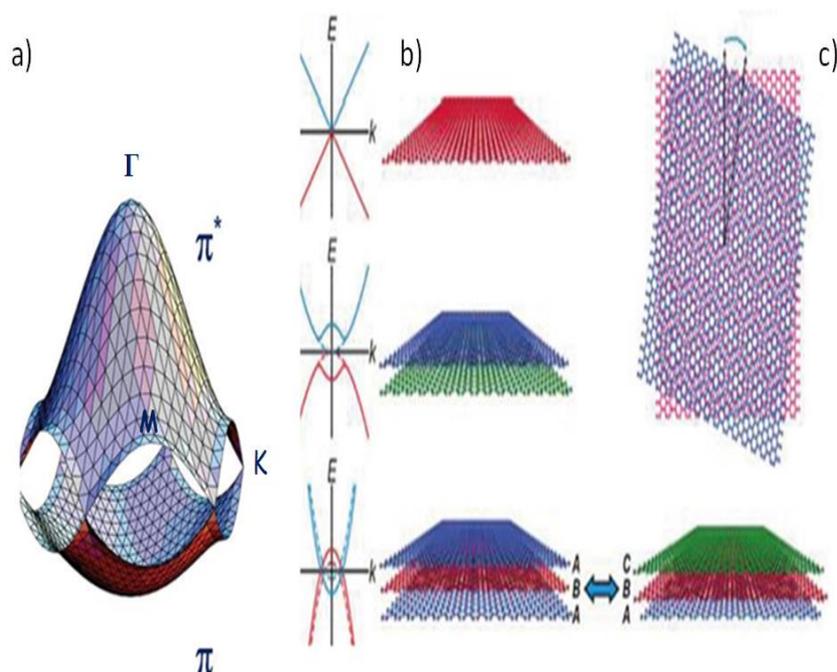


Figura-2 As propriedades eletrônicas do grafeno dependem do seu número de camadas e da disposição das folhas. Em (a) estrutura eletrônica de banda do grafeno. Em (b) mapa de polidispersabilidade eletrônica para diferentes quantidades de camadas gráficas. Em (c) diferentes disposições dessas camadas [GREEN *et al.*; modificado 2010].

Atualmente, vários métodos de preparação de grafeno têm sido propostos, dentre os quais os principais são:

Micro-clivagem mecânica, esfoliação por camadas (*Scott Tape*). Este método tem como característica principal a esfoliação do grafeno a partir do grafite natural utilizando-se uma fita adesiva, no entanto, apresenta limitações quanto à quantidade de nanofolhas produzidas e tem sido utilizado excepcionalmente para pesquisas científicas fundamentais [GEIM & NOVOSELOV, 2007].

Crescimento epitaxial em substrato de SiC. Uma possível forma de se produzir grafeno é aquecer um carbeto metálico de forma que apenas os átomos do outro elemento químico, que não o carbono, sublimem. Dessa maneira, obtém-se um excesso de carbono que pode se religar na forma de grafeno ou grafite. A grande vantagem desta técnica é que ela permite o crescimento de filmes completos sobre os degraus atômicos da superfície do carbeto, já que este serve como substrato para o mesmo, não sendo necessária sua transferência para outros

tipos de substratos [MENDES, 2001]. Entretanto, a combinação de alto custo e baixa produtividade deste método limita sua aplicação em escala industrial.

Esfoliação química a partir da oxidação do grafite. Este método de esfoliação do grafite tem sido frequentemente reportado por vários autores [KUILA *et al.*; 2012]; [STANKOVICH *et al.*; 2006]; [ZHANG *et al.*; 2010]; [DREYER *et al.*; 2010], tem se mostrado efetivo na produção do grafeno em grande quantidade e custo relativamente baixo em relação aos demais métodos de síntese anteriormente mencionados. Brodie demonstrou, primeiramente em 1859, a síntese do óxido de grafite pela adição de uma porção de clorato de potássio em uma lama contendo grafite em HNO₃ fumegante. Em 1898, Staudenmaier aprimorou o método de Brodie usando H₂SO₄ concentrado e pequenas porções de clorato adicionadas múltiplas vezes ao longo da reação [STAUDENMAIER *et al.*; 1898]. Outro método baseado na oxidação do grafite a partir de uma mistura de KMnO₄, H₂SO₄ e NaNO₃ foi proposto por Hummers em 1958 [HUMMERS W S & OFFEMAN, 1958], que a partir de então, foi modificado e melhorado e tem sido bastante utilizado por diversos pesquisadores [MARCANO *et al.*; 2010]. Após o processo de oxidação do grafite, seu óxido é esfoliado em suspensão via ultrassom produzindo nanofolhas de óxido de grafeno (GO) que geralmente podem ser reduzidas termicamente ou na presença de hidrazina, dimetilhidrazina, hidroquinona ou NaBH₄ [SCHNIEPP *et al.*; 2006]; [McALLISTER *et al.*; 2007].

1.2 FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DO GRAFENO

Um grande número de rotas de funcionalização química e dispersão do GO em matrizes poliméricas têm sido relatadas. Muitos destes procedimentos são similarmente usados para amostras de nanotubos de carbono (NTC) e alguns desses métodos foram unicamente descritos para compósitos a base de grafeno [SHEN *et al.*; 2013]; [MONIRUZZAMAN *et al.*; 2006]. Do ponto de vista químico, tem sido reportado que o grafeno cristalino apresenta uma superfície altamente inerte e essa superfície pode interagir com outras moléculas via fisiossorção (interações π - π). Entretanto, suas bordas e regiões de defeitos e tensão são sítios quimicamente mais favoráveis à introdução de diferentes grupos funcionais. A reatividade química também pode mudar drasticamente nas bordas dependendo do tipo da cadeia terminal se *armchair* ou *zigzag* [TERRONES *et al.*; 2010]. Em ordem, para produzir uma superfície química mais reativa no grafeno deve-se introduzir defeitos e grande quantidade de curvaturas nas nanofolhas gráficas [TERRONES *et al.*, 2011].

A produção de monocamadas não é uma tarefa fácil, pois as nanofolhas de grafeno possuem elevada área superficial e tendem a formar aglomerados grafíticos reempilhando-se através de interações de van der Waals [Li *et al.*, 2008]. Entretanto, o reempilhamento destas camadas pode ser reduzido pela funcionalização química com outras moléculas ou por recobrimento com polímeros. A presença de grupos hidrofílicos e/ou hidrofóbicos impede a agregação das nanofolhas através de fortes interações dipolar ou através de impedimentos estéricos [SHAN *et al.*; 2009]. A estratégia de se produzir ligações covalentes de grupos químicos específicos nas nanofolhas de grafeno permite sua dispersão em diferentes ambientes [CHUA *et al.*; 2014]; [KUILA *et al.*; 2012]. Em especial, a funcionalização covalente do grafeno está associada à reibridização de um ou mais átomos de carbono sp^2 para sp^3 , acompanhada da perda parcial ou total da conjugação eletrônica dependendo do grau de oxidação deste material [CHUA *et al.*; 2014]; [PARK *et al.*, 2006]. Processos de expansão térmica e oxidação do grafite para produção do GO geralmente são acompanhados pela introdução de defeitos, e grupos funcionais oxigenados, tais como, hidroxilas, epóxi, cetonas, grupos carboxílicos em sua superfície e bordas como ilustrado no modelo da FIG.3.

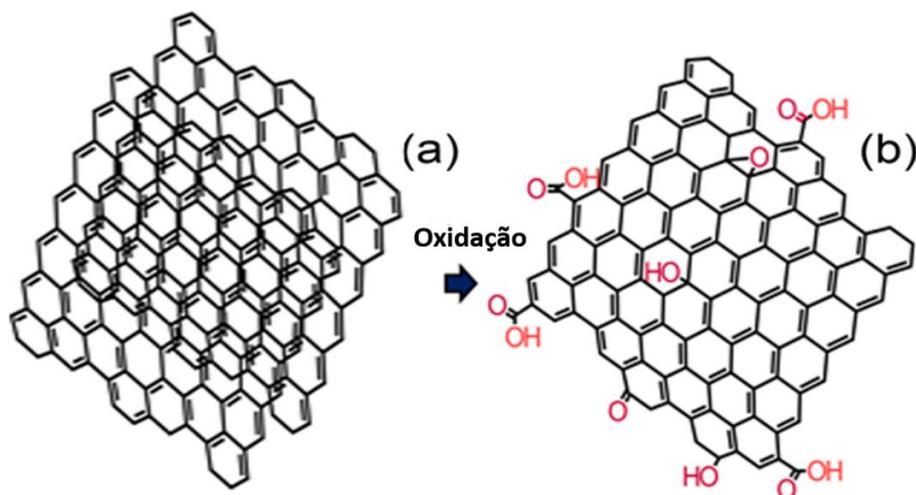


Figura-3 Esquema da estrutura das nanofolhas do grafite (a) e do GO (b) após o processo oxidativo.

A funcionalização química das nanofolhas de GO também pode alterar significativamente suas interações de van der Waals e aumentar sua dispersibilidade em água e em outros solventes orgânicos [CHUA *et al.*; 2014]; [DREYER *et al.*; 2010]; [STANKOVICH *et al.*; 2006]; [PARK *et al.*; 2009]; [DIKIN *et al.*; 2007]; [PAREDES *et al.*; 2008]; [LERF *et al.*; 1998]; [GAO *et al.*; 2009]; (FIG.4).

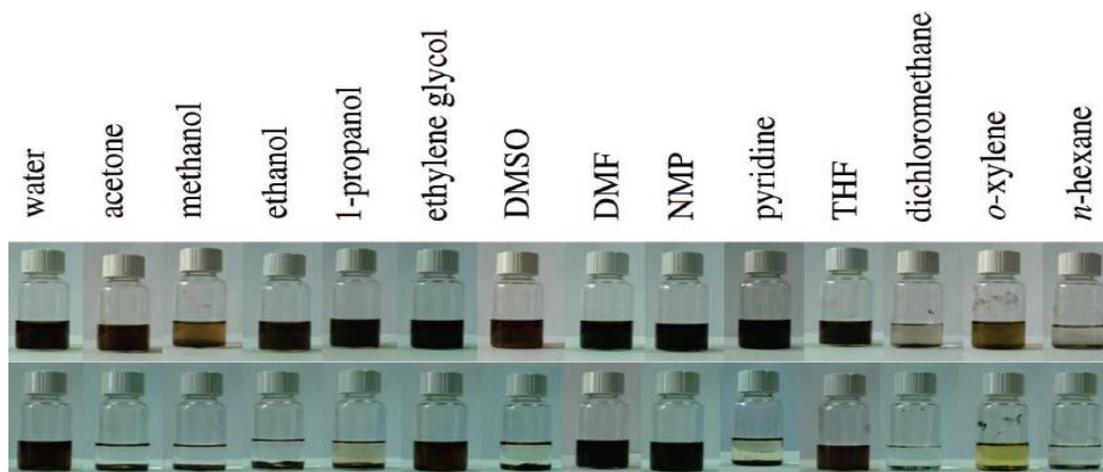


Figura-4 Dispersões de GO em água e em diferentes solventes orgânicos, tais como acetona, metanol, etanol, propanol-1, etileno glicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona, tetrahydrofurano, diclorometano, O-xileno e n-hexano obtidas através do banho de ultrassom por uma hora. Acima estão as dispersões imediatamente após o banho e abaixo estão as dispersões três semanas depois [modificado a partir de PAREDES *et al.*; 2008].

No caso de compósitos produzidos com epóxi, que serão o foco deste trabalho, grupos aminas podem estabilizar a dispersão do grafeno devido à forte interação com a matriz, o que pode ser atribuído ao aumento de sua polaridade e à possível reação dos grupos amino com o grupo epóxi da resina, formando ligações covalentes estáveis [GOJNY *et al.*; 2004]. Um grande número de pesquisas tem sido realizado no sentido de desenvolver processos eficazes de funcionalização destas nanoestruturas e algumas estratégias adotadas têm se baseado em reações de carboxilação [CHUA *et al.*; 2014]. Essas reações apresentam grande vantagem pelo fato do grafeno carboxilado ser derivatizado a éster e amidas através de procedimentos bem conhecidos. Niyogi e colaboradores, por exemplo, reportaram uma maneira efetiva de se obter nanofolhas de GO funcionalizadas com octadecilamina (ODA) formando GO-ODA, após o tratamento do grafite com uma mistura de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, seguido de reação com cloreto de tionila (SOCl_2) e octadecilamina [NIYOGI *et al.*; 2006]. Xu e colaboradores modificaram a superfície do GO com anéis porfirínicos [XU *et al.*; 2009]. Nesta síntese, o SOCl_2 foi usado

para ativar o grupo carboxílico na presença da porfirina. A funcionalização covalente da porfirina no grafeno foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho (*FTIR*). Também foi verificado por espectroscopia UV-Vis um aumento significativo da dispersabilidade dessa espécie em dimetilformamida, o que resultou na estabilidade química dessa dispersão neste solvente [XU *et al.*; 2009].

Stankovich e colaboradores funcionalizaram covalentemente nanofolhas de GO com grupos carbamatos e amídicos via cloreto de metileno [STANKOVICH *et al.*; 2006]. Nesta reação, os grupos isocianatos reagiram com grupos hidroxilas e carboxilas para a formar carbamatos e amidas respectivamente. A FIG.5 mostra o esquema da introdução destes grupos funcionais, onde as nanofolhas produzidas levaram à formação de suspensões estáveis em grande quantidade de solventes polares apróticos, tais como, dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) e em hexametilfosforamida (HMFA) [STANKOVICH *et al.*; 2006].

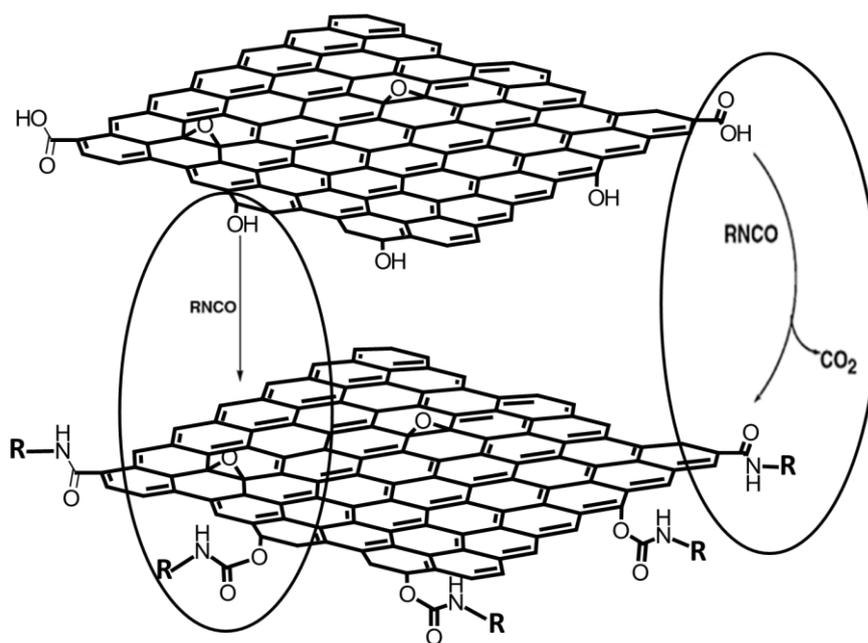


Figura-5 Esquema da funcionalização covalente do GO usando isocianato. O isocianato reage com os grupos hidroxilas e carboxilas formando carbamatos e amidas respectivamente.

Outros tipos de funcionalizações utilizando diferentes agentes modificadores tais como: aminoácidos, poliglicerol, ácido 4-amino benzeno sulfônico, dopaminas, poli(oxialquileno) amina, poliacetileno entre outros, têm sido utilizados para funcionalizar covalentemente as nanofolhas de GO [STANKOVICH *et al.*; 2006]; [ZHANG *et al.*; 2009], [KUILA *et al.*; 2012].

1.3 SISTEMA EPÓXI

O epóxi constitui uma das mais importantes classes de polímeros termorrígidos utilizados como adesivos, recobrimentos, reforço mecânico, juntas e materiais de encapsulamento. Tem sido também usado como material de reparo em estruturas metálicas e de concretos, incluindo paredes, vigas e colunas. As aplicações potenciais dos adesivos à base de resina epóxi incluem as indústrias automobilística, petroquímica, aeroespacial, civil, metalúrgica, náutica, elétrica, dentre outras. Este polímero apresenta algumas características singulares em relação a outros, tais como: boa impregnação, estabilidade dimensional, bom comportamento térmico e resistência à abrasão. Na indústria petrolífera, há grande demanda por epóxi de alto desempenho para materiais de reparos em dutos de extração de petróleo e gás, adesivos entre tubulações metálicas ou em fibras de vidro, dentre outros [PETRIE, 2006].

Quando estes materiais são utilizados em aplicações especiais que solicitam alta durabilidade, é essencial controlar parâmetros que envolvem a utilização da relação estequiométrica exata resina/endurecedor, de um programa de cura adequado que assegure sua conversão máxima e de um tempo de manipulação específico que garanta uma correta utilização da formulação [GONZÁLEZ F. *et al*, 2003].

De maneira geral, as resinas epoxídicas são caracterizadas pela presença de um ou mais anéis de três membros conhecidos como epóxi ou oxirano e grupos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos como estrutura dorsal. Geralmente as reações de poliadição são as mais usadas nos processos de reticulação da resina epóxi. Os agentes de cura mais comumente empregados para esse tipo de reação possuem hidrogênios ativos em sua estrutura, como as aminas, amidas e mercaptanos, dentre outros [PETRIE, 2006]. Aproximadamente 90% de toda resina epoxídica comercial é preparada a partir da reação do bisfenol A (2,2-bis-4-hidroxifenil propano) com epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano), entretanto outras formulações também são possíveis [GOJNY *et al.*; 2004]; [Lee & Neville, 1967]; [PETRIE, 2006]. A FIG.6 apresenta a estrutura molecular de diglicidil éter de bisfenol A ou simplesmente DGEBA.

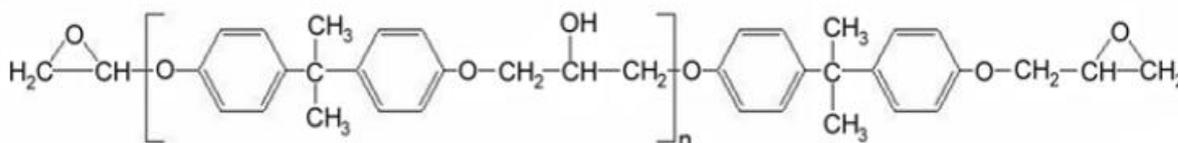


Figura-6 Estrutura molecular de diglicidil éter de bisfenol A.

Dependendo do grau de polimerização ($n = 0, 1, 2, 3\dots$) as resinas epóxi podem ser sólidas ($n > 1$) ou líquidas ($n \leq 1$) e podem reagir com inúmeros agentes de cura através da abertura do anel do grupo epoxídico, resultando nos polímeros curados ou reticulados [GONZÁLEZ *et al.*; 2003]. Através das ligações químicas cruzadas formadas à temperatura ambiente ou em altas temperaturas dá-se origem a um polímero termorrígido que geralmente apresenta excelentes propriedades físico-químicas. O processo de cura é uma reação repetitiva de abertura do anel epóxi, provocando o crescimento da cadeia polimérica, que rapidamente é ramificada em redes de massa molar infinita. Este processo é irreversível e marca a mudança de um líquido viscoso para um gel elástico, que é o primeiro sinal da formação do reticulado. Este ponto da reação é conhecido como ponto de gelificação. O ponto de gelificação, ou simplesmente ponto de gel, é muito importante em termos práticos, pois, é o ponto que delimita a processabilidade do material. Após esta etapa, a reação avança de maneira mais lenta, ocorrendo um aumento significativo da densidade de ligações cruzadas, que conseqüentemente aumenta as propriedades térmicas e mecânicas do material [GONZÁLEZ F. *et al*, 2003].

Dentre as classes de agentes de cura utilizados para as resinas epoxídicas, a mais estudada é a do tipo amina. Esta classe é constituída por numerosos compostos poli-funcionais com diferentes estruturas químicas, as quais tem em comum a presença de grupos amina primária, secundária e terciária [PETRIE, 2006]. Particularmente, os sistemas que utilizam agentes de cura do tipo amina alifática funcionam à temperatura ambiente, sendo largamente utilizados para formulações adesivas de uso em geral. Os diferentes tipos de formulações permitem tempos diferentes e adequados de processamento, garantindo a aplicação correta da formulação desejada [BRAHMADEO & EISENBRAUN 1994].

Para se obter uma formulação adequada de um sistema epoxídico é necessário determinar alguns parâmetros importantes, tais como, o grau de polimerização (n), a massa molecular média e a funcionalidade do epóxi. A partir destes dados é possível então determinar o equivalente peso epóxi (*EEW*). Tais parâmetros podem ser obtidos através da técnica de $^1\text{H-RMN}$ [GONZÁLEZ *et al.*; 2003]. Um outro parâmetro importante a ser determinado diz respeito à funcionalidade (número de hidrogênios ativos) do agente de cura para posteriormente calcular a massa equivalente de hidrogênios ativos (*MEHA*). Outra maneira de se obter de modo indireto o equivalente de amina (gramas de agente de cura que contém um equivalente de amina) é através do uso da calorimetria exploratória diferencial (*DSC*).

Neste método, são realizados ensaios dinâmicos em que conserva-se a massa da resina e varia-se a massa do endurecedor. Esta metodologia consiste em determinar as mudanças da variação da entalpia da reação ($\Delta H_{\text{reação}}$) durante o processo de cura da resina. González e colaboradores determinaram que o ponto de conversão máxima do sistema DGEBA/TETA com estequiometria correta corresponde a um valor de entalpia da reação de cura de (486 ± 10) J.g⁻¹ e a temperatura máxima de transição vítrea é 124°C [GONZÁLEZ, *et al.*; 2007]. A temperatura de transição vítrea (T_g) também é uma propriedade física importante para se determinar a faixa de uso do polímero e o grau de conversão máximo das propriedades físico-químicas desejáveis.

1.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM NANOMATERIAIS DE CARBONO

A transição na elaboração de compósitos produzidos com micropartículas para os produzidos com nanopartículas teve início na década de 80 com a descoberta dos microscópios de resolução atômica, devido à abertura da possibilidade de análise morfológica. Um marco histórico importante na elaboração dos nanocompósitos se deu a partir do trabalho de Iijima, [IJIJIMA S, 1991] com os *NTC*, que juntamente com o grafeno, tem atraído grande atenção da comunidade científica e tecnológica internacional [NOORDEN R, 2006].

Nanomateriais de carbono (*NMC*), tais como os *NTC* e grafeno, têm sido frequentemente utilizados como aditivo em vários sistemas poliméricos e podem gerar compósitos com elevados valores do módulo de elasticidade e T_g em relação ao polímero puro [SPITALSKY *et al.*; 2010]; [SHIU *et al.*; 2014]; [NAEBE *et al.*; 2014]; [YANG *et al.*; 2013]; [TANG *et al.*; 2013]; [RIBEIRO *et al.*; 2013]; [MARTIN *et al.*; 2011]. Estas nanoestruturas têm sido empregadas em diversos sistemas poliméricos visando um melhor desempenho térmico, elétrico e mecânico dos materiais compósitos. Dentre os sistemas poliméricos que utilizam *NMC* destacam-se o poliuretano, [LOPES *et al.*; 2014]; [YADAV *et al.*; 2013], poliimidas [ZHANG *et al.*; 2012], polipropileno [NA *et al.*; 2012], poliéster [BORA *et al.*; 2013], poli(acetato de vinil etileno) [KUILA *et al.*; 2012], poliestireno [FANG *et al.*; 2009]; [DREYER *et al.*, 2010]; [FANG *et al.*, 2009], policarbonatos [ZHU *et al.*, 2009], poliaminas [BOURLINOS *et al.*; 2003], poli(isocianato) [STANKOVICH *et al.*, 2006], poli(metilmetacrilato) [CHEN *et al.*; 2003]; [RAMANATHAN *et al.*, 2008], epóxi [RIBEIRO, *et al.*; 2013]; [KIM *et al.*; 2012]; [TANG *et al.*; 2013]; [MARTIN-GALLEGO, *et al.*; 2012]; [NAEBE *et al.*; 2014], [SILVA *et al.*; 2013], dentre outros.

Será apresentando a seguir um breve resumo de trabalhos importantes envolvendo o sistema epóxi/nanomateriais de carbono dando ênfase aos efeitos em propriedades térmicas e mecânicas. A área de pesquisa em questão é extremamente densa em artigos publicados e a seleção de referências aqui apresentadas é norteada pela relação íntima com os resultados obtidos neste trabalho que será descrito posteriormente.

Martin-Gallego e colaboradores, ao curar resina epóxi utilizando radiação UV, obtiveram por DMA um aumento de 40°C na T_g para o compósito contendo 1,5% m/m de grafeno [MARTIN-GALLEGO *et al.*; 2011]. Li *et al.*, através de testes de nanoindentação, alcançaram aumentos de 75% no módulo e 30% na dureza para amostras contendo 5% m/m de *NTC* funcionalizados com 4-metil aminobenzoato em epóxi [LI *et al.*; 2004]. Shen e colaboradores produziram compósitos a base de epóxi/grafeno e investigaram suas propriedades mecânicas em temperatura criogênica (77K). Foi observado por eles que 0,5% m/m de grafeno é suficiente para aumentar o módulo de Young de 5,9 GPa para 7,4 GPa nessa temperatura [SHEN *et al.*; 2012]. Chatterjee *et al.* investigaram o uso de nanofolhas de GO funcionalizadas com dodecilamina (DDA) e observou aumento de 60% e 36% na tenacidade à fratura e na condutividade térmica, respectivamente, para a amostra contendo 2% m/m de GO-DDA em relação ao epóxi [CHATTERJEE *et al.*; 2012]. Yu e colaboradores demonstraram que a adição de 5% m/m de GO em epóxi produziu um aumento de até 4 vezes na condutividade térmica do compósito em relação ao polímero puro [YU *et al.*; 2008].

O efeito da dispersão do grafeno em resina epóxi sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos também foi estudado por Tang e colaboradores. Neste trabalho, nanofolhas de GO foram obtidas a partir da esfoliação do óxido de grafite, seguida de redução térmica produzindo óxido e grafeno reduzido (*RGO*). Dois procedimentos de dispersão das nanocargas no epóxi foram adotados. No primeiro, a resina e as nanocargas foram misturadas em banho de ultrassom a 50°C por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi processada em moinho de bolas (*Highly dispersed (HD)*). No segundo caso, a resina e as nanocargas foram apenas misturadas em ultrassom nas mesmas condições anteriores (*poorly dispersed (PD)*). Ambas dispersões foram curadas sob as mesmas condições e compósitos contendo diferentes porcentagens em massa de *RGO* foram produzidos [TANG *et al.*; 2013]. Amostras das dispersões HD e PD contendo 0,2% em massa de *RGO* antes do processo de cura foram investigadas por microscopia ótica e diferenças significativas foram encontradas entre elas. A amostra *HD* apresentou-se mais homogênea do que a *PD*, uma vez que esta última demonstrou grande quantidade de aglomerados de *RGO* (FIG.7a,b). Este fato demonstra o papel importante das forças de cisalhamento aplicadas ao sistema pelo misturador, no auxílio da quebra dos aglomerados gráfiticos, refletindo na qualidade da dispersão.

INTRODUÇÃO

A FIG.7(c,d) mostra os resultados dos testes de tração e flexão realizados por Tang e colaboradores [TANG *et al.*; 2013] para os compósitos produzidos em função da porcentagem em massa de *RGO*. Foi observado que os módulos elástico e de flexão aumentaram com a adição da carga, mas essa diferença não foi significativa entre os métodos de dispersão utilizados. No entanto observou-se um aumento significativo de 52% na tenacidade à fratura quase-estática para o compósito *HD* contendo 0,20% de *RGO* em relação ao epóxi puro (FIG.7e).

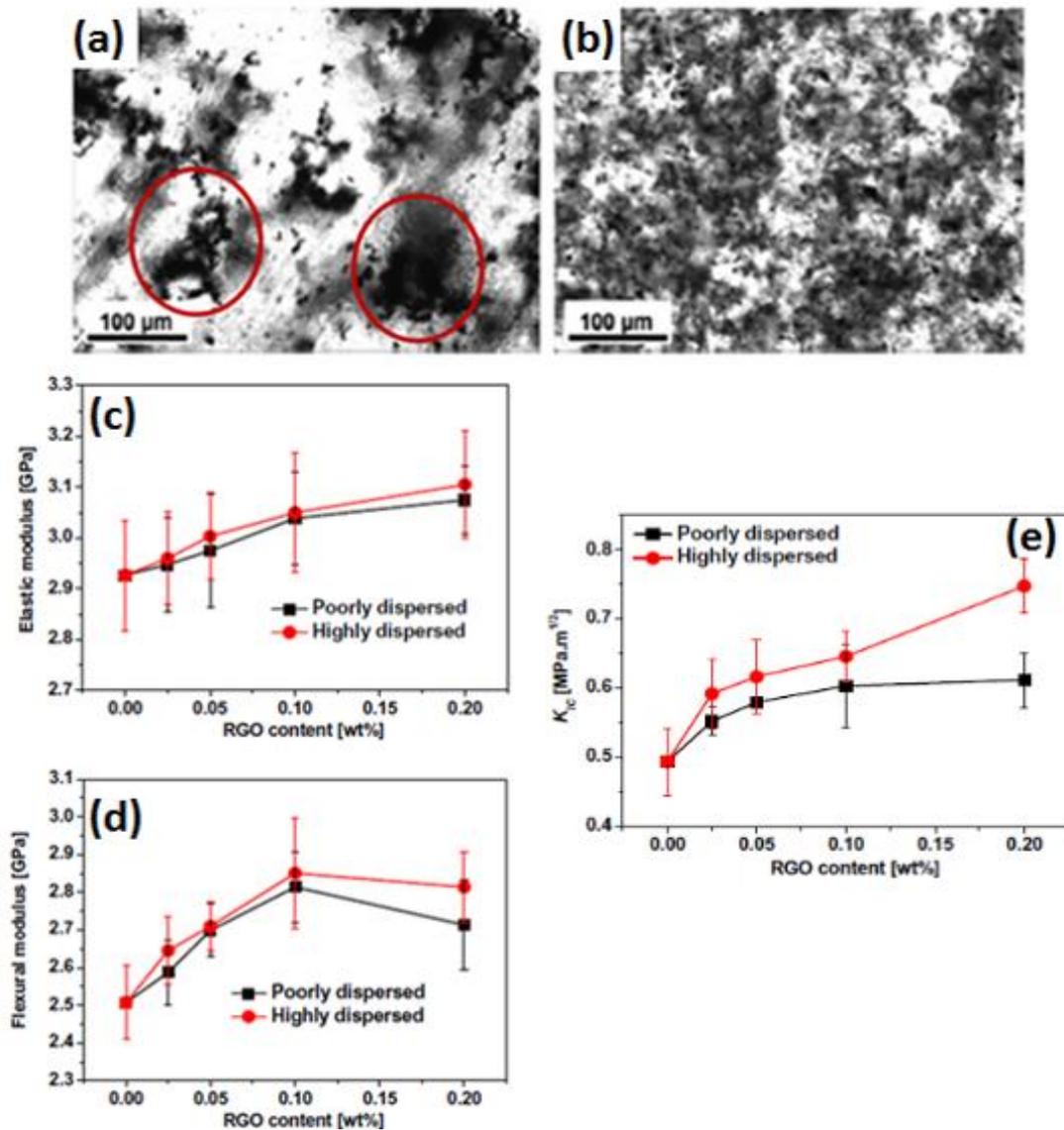


Figura-7 Imagens de microscopia ótica para os compósitos preparados com 0,2% em massa de *RGO*: (a) sem o uso do moinho de bolas, (b) com o moinho de bolas. Resultados obtidos para o módulo de elasticidade e flexão (c,d). Valores obtidos da tenacidade à fratura quase-estática (e) para as amostras *HD* e *PD* [TANG *et al.*; 2013], modificado.

1.4.1 Condutividade térmica em sistema epóxi/nanomateriais

Li e colaboradores avaliaram a condutividade térmica (C_t) para um sistema baseado em multicamadas de grafeno (*MLG*) em epóxi (*MLG/epóxi*) por dois procedimentos diferentes [LI *et al.*; 2014]. No primeiro, foi preparado um nanocompósito contendo *MLG* verticalmente alinhadas em epóxi (*AG/E*). Neste experimento, 1,0 g de *MLG* foram dispersas em 1 litro de solução de etanol e água por uma hora; em seguida essa dispersão foi filtrada a vácuo em membrana de politetrafluoroetileno (*PTFE*). O processo de auto alinhamento vertical das *MLG* ocorreu durante o processo de filtração. O filme formado foi imerso numa mistura contendo diglicidil éter de bisfenol F (*EPON 862, HEXION*) e agente de cura dietiltoluenodiamina (*EPI-CURE*) na proporção de (4:1) sob vácuo por uma hora. A mistura final foi curada a temperatura ambiente por 24 horas e pós curada a 120°C por 2 horas para obter o compósito *AG/E*, como mostrado na FIG.8a,b. No segundo procedimento, a mesma quantidade de *MLG* foi diretamente dispersa na resina em banho de ultrassom por uma hora, em seguida a mistura resultante foi curada semelhantemente ao procedimento anterior e o compósito formado foi denominado *DG/E* (*dispersion MLG/Epoxi*). A condutividade térmica dos compósitos produzidos foi medida em um condutímetro térmico numa faixa de 40-90°C. Para a amostra de *AG/E* a condutividade térmica foi medida nas direções paralela e perpendicular ao alinhamento das *MLG* ao corpo de prova, conforme observado na FIG.8c. Os valores de C_t para os compósitos contendo *AG/E* e *DG/E* em função temperatura podem ser observados na FIG.8d. Foi observado por LI grande diferença nos valores de C_t medidos na direção paralela (33,54 W/mK) em relação à direção perpendicular (7,55 W/mK) para a amostra contendo *AG/E* [LI *et al.*; 2014].

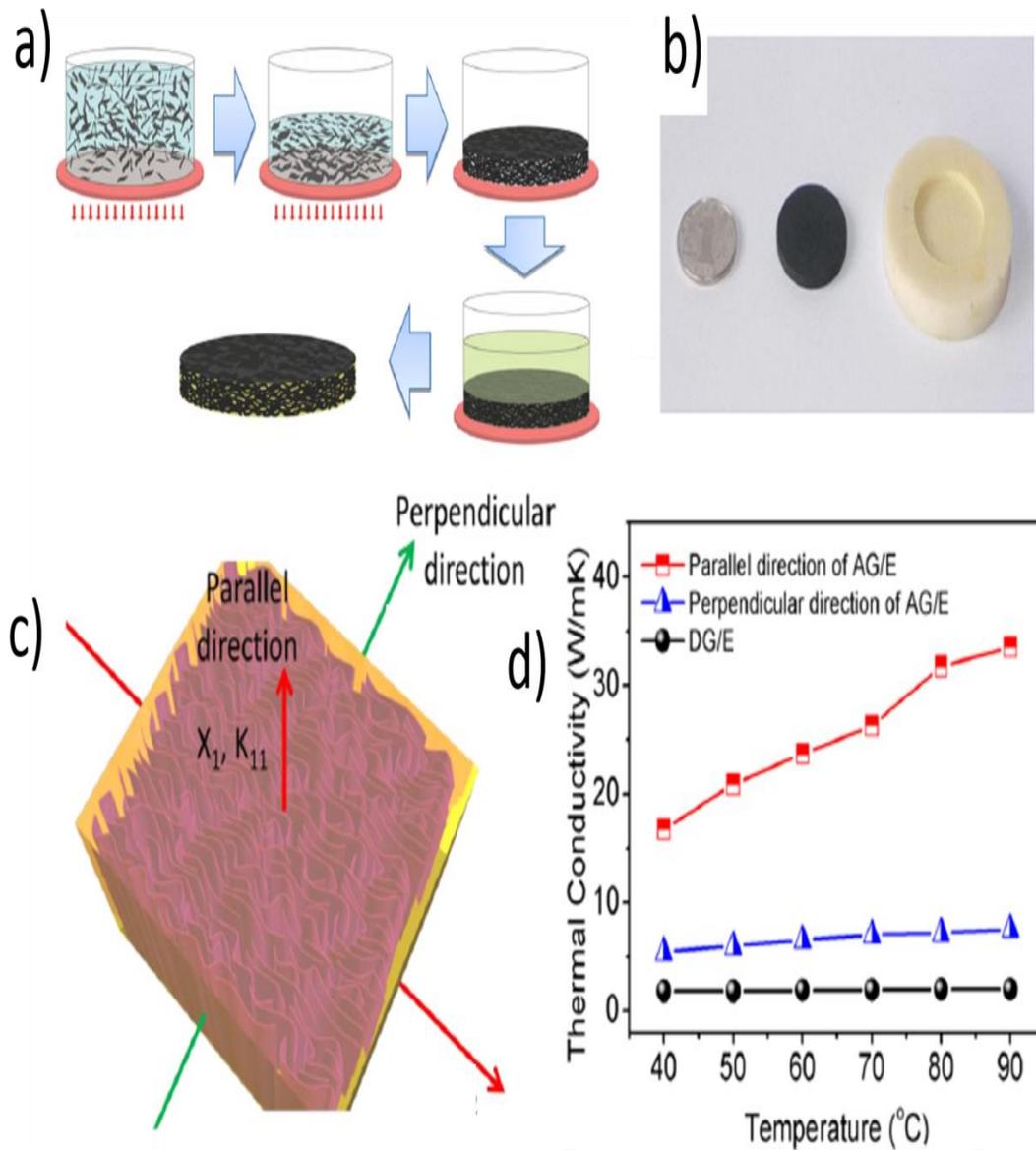


Figura-8 (a) Esquema de preparação do compósito contendo 11,8% em massa de AG/E. (b) Corpos de prova usados para a medida de condutividade térmica. (c) Orientações das direções realizadas nas medidas paralelas e perpendiculares ao alinhamento das MLG. (d) Dependência da condutividade térmica com a temperatura para os compósitos formados por AG/E e DG/E [LI *et al.*; 2014], modificado.

A eficiência da nanocarga nos compósitos pode ser caracterizada pelo seu aumento na condutividade térmica expressa por:

$$\eta (\%) = \frac{k - k_m}{k_m} \times 100 \quad (1)$$

Onde k é a condutividade térmica do compósito e k_m é a condutividade térmica do polímero puro. A tabela 1 mostra alguns resultados relatados na literatura para o aumento da condutividade térmica de compósitos baseados em epóxi e diferentes tipos de aditivos.

Tabela-1 Valores de condutividade térmica obtidos para compósitos a base de epóxi e diferentes tipos de nanopartículas [Li *et al.*; 2014] modificado.

Carga	Condutividade Térmica (W/m.K)	η (%)	Fração em massa	Método de análise	Referência
Sem carga	0,2	-	-	ASTM	-
NTC (parede única)	0,5	125	1%	Método comparativo	Biercuk <i>et al.</i> ; 2002
NTC (parede única)	0,9	350	9%	Flash laser	YU <i>et al.</i> ; 2006
Nanoplaquetas grafite	6,4	3000	25%	Flash laser	YU <i>et al.</i> ; 2007
Nanoplaquetas grafite	0,23	10	1%	ASTM	Hung <i>et al.</i> ; 2006
Ni	1,9	566	<30%	Flash laser	Nikkeshi <i>et al.</i> ; 1998
Grafite	5	1800	20%	Flash laser	Dedelak <i>et al.</i> ; 2007
MLG	5,2	2300	10%	Flash laser	Shahil <i>et al.</i> ; 2012
AG/E	33,35	16670	11.8%	ASTM	LI <i>et al.</i> ; 2014

Os dados desta tabela demonstram que o aumento percentual (η (%)) da condutividade térmica obtido para a amostra de AG/E é de fato extremamente elevado (16.670%), sendo o maior valor observado até o presente momento na literatura para compósitos baseados em epóxi e NMC; este valor foi até mesmo superior aos valores de C_t de algumas ligas metálicas, como o aço inoxidável e o bronze, para uma determinada faixa de temperatura [Li *et al.*; 2014].

1.5 Técnicas de análise

Neste tópico, será apresentada uma breve revisão sobre as técnicas de análise menos conhecidas da comunidade de químicos, visando apoiar a discussão sobre o comportamento dos sistemas que serão estudados neste trabalho.

1.5.1 NANOINDENTAÇÃO

Esse tipo de técnica tem sido utilizado em estudos das propriedades elásticas e plásticas de várias classes de materiais poliméricos [ZHANG Y. *et al*, 2009]. Através do método de Oliver e Pharr é possível determinar o comportamento mecânico dos materiais utilizando-se pequenos corpos de prova. Este método foi introduzido em 1992 para as medidas de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) por técnicas de indentação instrumentada. O grande atrativo dessa técnica é devido ao fato de que as propriedades mecânicas podem ser determinadas através do processo de carga e descarga da indentação sem a necessidade de algum tipo de imagem da deformação impressa na amostra como nos ensaios convencionais [OLIVER & PHARR 1992]. Além do mais, podem ser feitas medidas em filmes com dimensões na ordem de $1\mu\text{m}$ de espessura em equipamentos contendo alta resolução, facilitando a medida das propriedades em escala micrométrica e nanométrica [OLIVER & PHARR 2004]. Na nanoindentação, ensaios de penetração são realizados através do uso de uma pequena ponta de diamante, como, por exemplo, a do tipo *Berkovick* que possui geometria piramidal com base triangular, que pode ser vista na FIG.9.

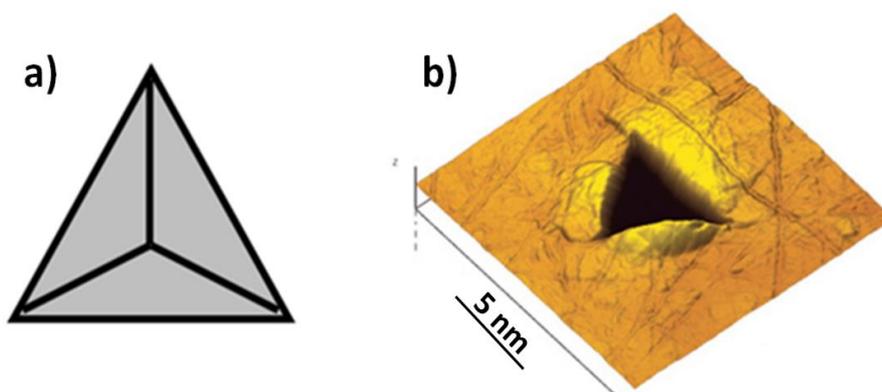


Figura-9 (a) Indentador piramidal do tipo de *Berkovick*. (b) Perfil da superfície de uma amostra após um processo de indentação [<http://nanoscan.info/eng/modes/indentation/>].

Através de curvas de tensão-deformação, Oliver & Pharr desenvolveram um método que pode ser utilizado para extrair o valor da dureza e do módulo de elasticidade do material em escala nanométrica. A FIG.10 mostra uma curva típica tensão *versus* deformação obtida por um indentador de *Berkovick* para o caso em que a deformação do material durante o processo de carregamento apresenta uma natureza elástico-plástica.

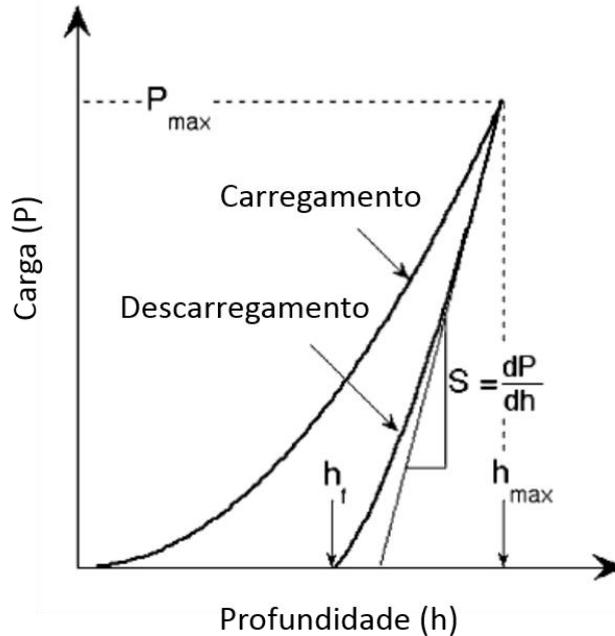


Figura-10 Curva típica tensão deformação utilizando um indentador do tipo *Berkovick*.

Existem três importantes parâmetros que devem ser avaliados na curva carga (P) *versus* profundidade (h), a carga máxima $P_{máx}$, a profundidade máxima $h_{máx}$ e a rigidez ($S=dP/dh$), definida como a inclinação da porção acima da curva da descarga, durante seus estágios iniciais (também conhecida como rigidez de contato). Outra variável importante é a profundidade final (h_f), que é definida como a profundidade permanente de penetração após completo processo de descarga [OLIVER & PHARR 2004]. O exato procedimento para se obter os valores de H e E são baseados nos processos de descarga como demonstrado esquematicamente na FIG.11.

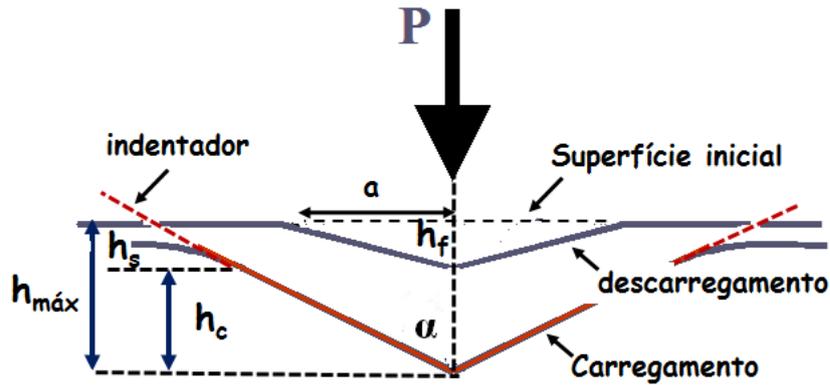


Figura-11 Deformação elástico-plástica padrão em uma amostra durante e após a indentação [BUENO, 2002], modificado.

O indutor *Berkovick* pode ser modelado como um sistema cônico e seu ângulo de meia-inclusão (α) fornece a relação profundidade/área ($\alpha=70,3^\circ$). Assumindo que o material indentado não sofre acúmulo ou empilhamento (*pull-out*) em suas bordas o valor de h_s aproxima-se de h_f , que segundo as aproximações de Oliver e Pharr [OLIVER & PHARR 2004] é dado por:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2)$$

Onde ϵ é uma constante que depende da geometria do tipo de indutor que no caso de um indutor cônico $\epsilon = 0,72$. A profundidade de contato (h_c) entre o indutor e o corpo de prova é dado por:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3)$$

Substituindo a equação (2) na equação (3) tem-se:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4)$$

A área projetada de contato (A_p) é descrita como função da geometria da ponta de diamante e da profundidade de contato h_c . Para um indutor com ponta *Berkovich*, tem-se a seguinte relação para A_p [OLIVER & PHARR 2004].

$$A_p = f(h_c) \Rightarrow A_p = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (5)$$

Finalmente, o valor da dureza (H) pode ser expressa pela eq.6.

$$H = \frac{P_{max}}{A_p} = \frac{P_{max}}{24,5h_c^2} \quad (6)$$

O cálculo do módulo de Young (E) do material em estudo é obtido indiretamente através do módulo elástico efetivo (E_{eff}), da área projetada de contato (A_p) e do valor da rigidez (S), considerando-se que ambos o indentador e a amostra sofram deformações. O módulo (E) pode ser obtido pela combinação das equações (7) e (8), a seguir.

$$E = \frac{1 - (v_s)^2}{\frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - (v_i)^2}{E_i}} \quad (7) \qquad E_{eff} = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (8)$$

Onde: v_s é a razão de Poisson da amostra teste; v_i é a razão de Poisson do indentador (para o diamante $v_i = 0,07$), E_{eff} é o módulo elástico efetivo de contato entre a ponta e amostra; E_i é o módulo elástico da ponta do indentador (diamante $1,14 \times 10^6 \text{N/mm}^2$); C é a razão entre S/β , que relaciona a geometria da superfície de contato com a rigidez, ($\beta=1,034$ para indentador de *Berkovich*); A_p , é a área de contato projetada em função de h_c .

A técnica de nanoindentação é uma ferramenta que fornece interessantes métodos para avaliação das propriedades mecânicas dos nanocompósitos em micro e nano escala. Entretanto, em se tratando de nanocompósitos a base de NMC em polímeros, faz-se necessário correlacionar a distribuição dos valores dos módulos de elasticidade a outros fatores, tais como a microestrutura e a dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Sánchez e colaboradores mediram a dureza e o módulo de elasticidade de compósitos obtidos a partir de 5% em massa de nanofibras de carbono (*NFC*) em resina epóxi e obtiveram diferentes valores para estas grandezas utilizando duas técnicas comparativas [SÁNCHEZ *et al*, 2011]. Foi verificado por este grupo que o valor do módulo de elasticidade obtido a partir da técnica de nanoindentação foram superiores em relação aos resultados obtidos pela análise térmica dinâmico-mecânica (*DMA*) e este fato foi atribuído à presença de aglomerados de *NFC* observados nos compósitos. Os autores concluíram que existe uma grande tendência destes aglomerados aumentarem o valor do módulo de elasticidade no local da indentação. Dessa maneira, para alcançar resultados significativos através dessa técnica faz-se necessário a obtenção de dispersões bastante homogêneas, assim como um adequado polimento da amostra a ser indentada para minimizar

os erros gerados pelos efeitos na superfície, como por exemplo a rugosidade [SÁNCHEZ *et al.*, 2011], além de realizar um mapeamento com grande número de medidas para cada amostra.

1.5.2 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A partir da DMTA (ou simplesmente DMA) é possível relacionar as propriedades mecânicas do polímero às suas relaxações moleculares, associadas às deformações geradas no arranjo de suas cadeias. No uso desta técnica, uma variação senoidal da tensão é aplicada ao material e uma deformação consequente dessa tensão é observada como resposta, assim, o comportamento dinâmico-mecânico do polímero é governado por sua resposta viscoelástica [TABOADA *et al.*; 2008].

Para um sólido perfeitamente elástico, sua deformação é proporcional a tensão aplicada e vice-versa, segundo a lei de Hooke. No caso de um material viscoso ideal, este obedece à lei de Newton que estabelece que sua deformação ou a taxa de cisalhamento está relacionada diretamente com sua viscosidade [CASSU & FELISBERTI 2005]. Por exemplo, supondo que um dado material é submetido a uma tensão senoidal (σ) e sua resposta a aplicação desta força se apresenta como uma deformação, também, senoidal (ε) conforme pode ser observado na FIG.12:

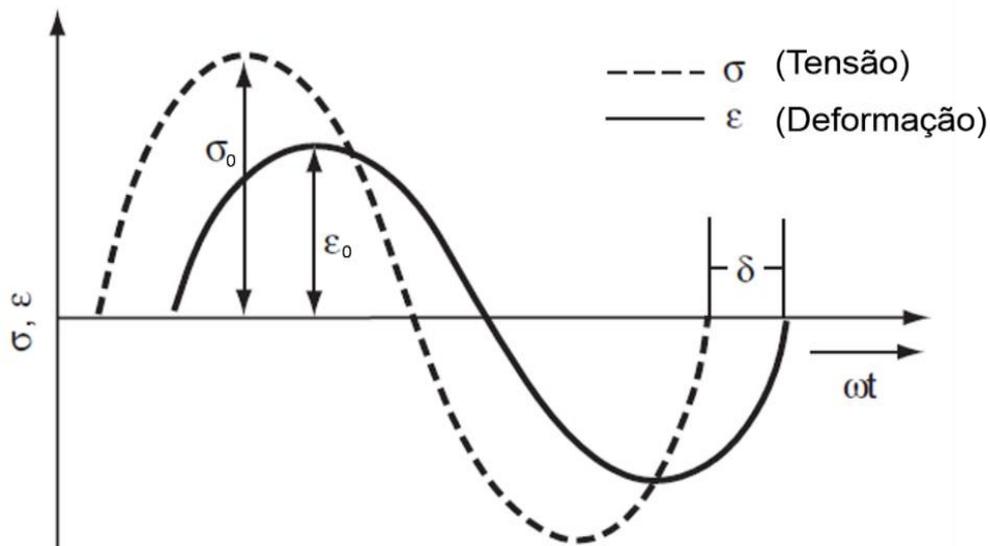


Figura-12 Curva típica de tensão versus deformação senoidais.

Desta maneira, o comportamento da tensão (σ) pode ser descrito pela equação (9):

$$\sigma_{(t)} = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (9)$$

e a deformação (ε) pode ser descrita a partir das equações (10) e (11), por seu comportamento senoidal ou cossenoidal.

$$\varepsilon'_{(t)} = \varepsilon_0' \text{sen}(\omega t) \quad (10)$$

$$\varepsilon''_{(t)} = \varepsilon_0'' \text{cos}(\omega t) \quad (11)$$

Onde: ω é a frequência angular, t é a evolução tempo da oscilação e δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação máximas, σ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente.

Utilizando regras de identidade trigonométrica, a eq. (9) pode ser reescrita:

$$\sigma_{(t)} = \sigma_0 [\text{sen}(\omega t) \text{cos} \delta + \text{cos}(\omega t) \text{sen} \delta] \quad (12)$$

No estudo de materiais que apresentam comportamento perfeitamente elásticos, a tensão aplicada e a deformação gerada estão em fase e neste caso, a eq. (12) reduz a eq. (13), haja visto que, $\delta=0^\circ$:

$$\sigma'_{(t)} = \sigma_0' \text{sen}(\omega t) \text{cos} \delta \quad (13)$$

Em materiais perfeitamente viscosos, a tensão aplicada e a deformação gerada estão fora de fase ($\delta=90^\circ$), desta forma a eq. (12), passa a ter a seguinte representação,

$$\sigma''_{(t)} = \sigma_0'' \text{cos}(\omega t) \text{sen} \delta \quad (14)$$

No caso dos materiais viscoelásticos como os polímeros o valor de δ está compreendido entre $0^\circ - 90^\circ$, apresentando, portanto, um comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso. Assim, partir da divisão da eq. (13) pela eq. (10) é obtida a eq. (15):

$$E' = \left(\frac{\sigma_0'}{\varepsilon_0'} \right) \text{cos} \delta = E^* \text{cos} \delta \quad (15)$$

Matematicamente, o módulo de armazenamento (E') é definido como a razão entre a amplitude da componente tensão (σ_0) dividida pela amplitude da componente deformação (ε_0), multiplicado pelo cosseno do ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação, ambas em fase. Assim, este módulo pode ser considerado como a medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, sob determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial elástica. Da mesma maneira, dividindo-se a eq. (14) pela eq. (11), tem-se a eq. (16),

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0''}{\varepsilon_0''} \right) \text{sen} \delta = E'' \text{sen} \delta \quad (16)$$

O módulo de perda (E''), então, é definido como a razão entre a amplitude da componente tensão (σ_0'') e a amplitude da componente deformação (ε_0''), ambas fora de fase e está relacionado ao calor dissipado (H), pelo material, durante um esforço mecânico por ciclo, que é definido conforme a eq. (17),

$$H = \pi \cdot E'' \cdot \varepsilon_m^2 \quad (17)$$

onde, ε_m representa o valor máximo da deformação do material durante o ciclo.

No caso dos polímeros, a dissipação de calor pode ser atribuída aos movimentos longos dos seguimentos da cadeia principal como ocorre na transição vítrea ou relaxações de seguimentos de cadeias laterais, resultantes de rotações em torno das ligações químicas [CASSU & FELISBERTI 2005]. Logo, o módulo de Young (E) pode ser, assim, expresso a partir da notação de números complexos, em função de duas componentes, conforme a eq. (18),

$$E = E' + iE'' \quad (18)$$

Outra variável também importante, é a razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente, dissipada na forma de calor) pela energia máxima estocada por ciclo, denominada de amortecimento, atrito interno ou tangente de perda ($\text{Tan} \delta$) [CANEVAROLO, 2004]. Matematicamente, sua definição é dada pela relação trigonométrica a seguir:

$$\text{Tan} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (19)$$

Esta relação é muito útil na caracterização de polímeros, pois, através dela é possível determinar o valor característico da temperatura de transição vítrea [CANEVAROLO, 2004]. Além disso, permite estudar as transições secundárias relacionadas às relaxações de grupos ou

parte de grupos laterais das cadeias poliméricas, como temperatura de fusão em polímeros parcialmente cristalinos [TABOADA *et al.*; 2008]. Assim, o valor T_g está associado à inflexão do ponto máximo da curva representativa de $\text{Tan } \delta$. A cada medida dinâmica, para uma dada frequência, é proporcionado simultaneamente duas grandezas E' e E'' conforme apresentado no gráfico da FIG.13

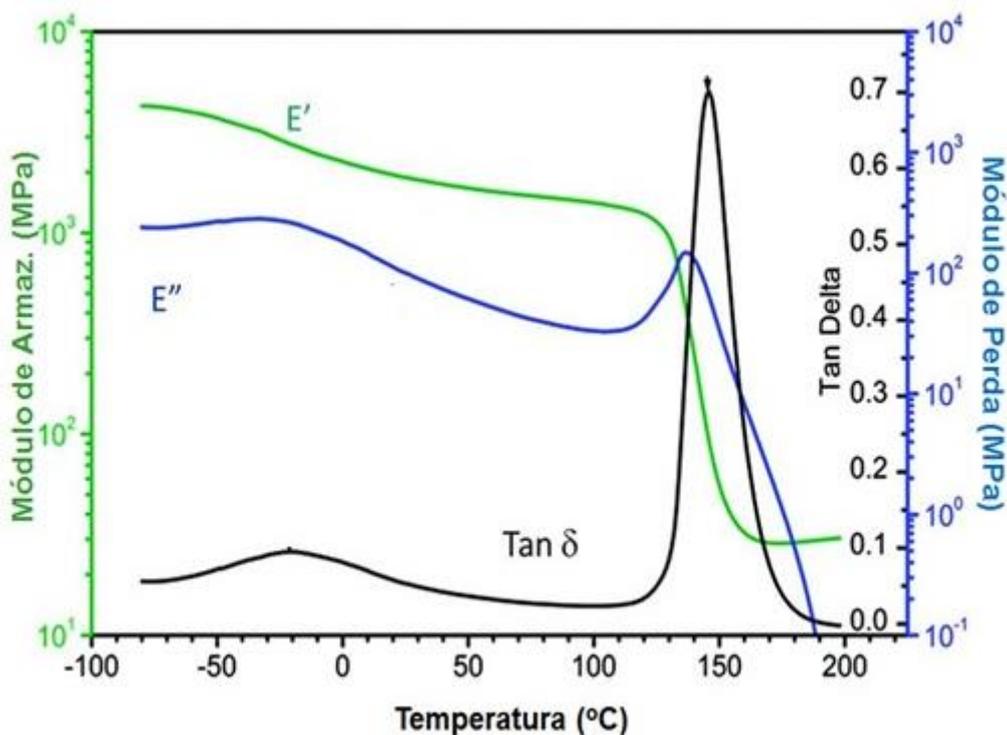


Figura-13 Representação de curvas típicas de E' , E'' e $\text{tan } \delta$ em função da temperatura características de um sistema epóxi. Adaptado de: Thermoset Characterization Part 14: Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (DMA) em <http://polymerinnovationblog.com>.

1.5.3 O MÉTODO DE *FLASH LASER*

As propriedades físicas que determinam o desempenho dos materiais poliméricos geralmente estão relacionadas com suas mudanças de temperatura. Dessa maneira, a condutividade térmica, por exemplo, é uma propriedade associada a faixas de temperaturas de trabalho e representa um parâmetro importante para a resolução de problemas que envolvam transferência de calor [CANEVAROLO; 2004]. Atualmente, são conhecidos vários métodos para a determinação da condutividade térmica de um material e estes são classificados como diretos ou indiretos. Os métodos diretos são aqueles que medem a condutividade térmica do

material diretamente a partir dos resultados experimentais, como por exemplo o método calorimétrico de placa quente-placa fria. Enquanto que os métodos indiretos, consistem naqueles que permitem medir, experimentalmente, uma determinada propriedade do material e com isso, obter o valor da condutividade térmica. Um exemplo desse método é o de pulso de energia ou “*Flash Laser*” [CANEVAROLO S.V. 2004]. Neste caso, são determinados experimentalmente, os valores da difusividade térmica, da capacidade calorífica e da massa específica do material, para a partir destas grandezas, obter-se o valor da condutividade térmica do material de interesse.

O método de *Flash Laser* foi proposto inicialmente por Parker e colaboradores [PARKER *et al.*; 1961], ao analisar resultados experimentais de uma amostra cilíndrica sob condições de contorno adiabáticas, porém que apresentava variações térmicas. O método de medida consiste em submeter uma amostra a um pulso inicial de energia radiante (laser), de curta duração na face frontal. Após este procedimento, um transiente de temperatura na face oposta é registrado [SILVA; 2008]. Desta maneira, com base na curva de temperatura obtida, a difusividade térmica pôde ser determinada a partir de duas grandezas: a espessura da amostra e o tempo que a temperatura na face oposta necessitou para atingir a metade da variação máxima da temperatura [PARKER *et al.*; 1961], conforme mostrado na FIG.14.

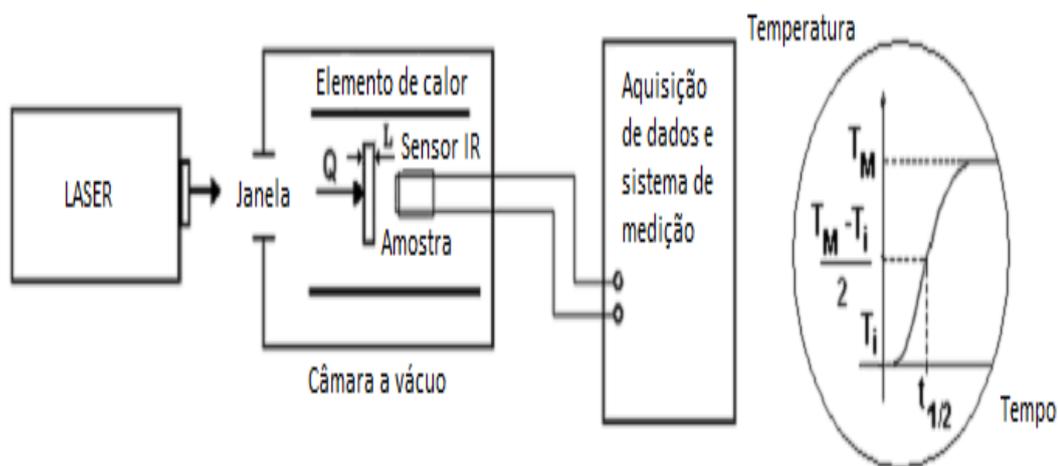


Figura-14 Princípios gerais do método de *Flash Laser*, onde T_m é a temperatura máxima alcançada pelo corpo de prova, T_i é a temperatura inicial, e $t_{1/2}$ é o tempo médio.

O aumento da temperatura na face oposta da amostra é registrado por um termograma e com isso sua difusividade térmica pode ser calculada através da eq. (20),

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (20)$$

onde α é a difusividade térmica da amostra em $[m^2 \cdot s^{-1}]$, L é a sua espessura em $[m]$ e $t_{1/2}$ o tempo médio em $[s]$.

Desta maneira, a condutividade térmica k $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$ da amostra pode ser calculada pela eq. (21).

$$k = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (21)$$

onde C_p é a capacidade calorífica em $[J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}]$, α a difusividade térmica em $[m^2 \cdot s^{-1}]$, ρ é a massa específica em $[Kg \cdot m^{-3}]$ da amostra.

Com isso, a partir da quantidade de energia absorvida na face da amostra por área Q ($J \cdot m^{-2}$), é possível determinar o valor da capacidade calorífica em $[J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}]$ através da equação eq.(22),

$$C_p = \frac{Q}{\rho L \Delta T} \quad (22)$$

onde, ΔT representa a diferença de temperatura verificada na amostra.

O estudo da condutividade térmica assume um papel crítico no desempenho de vários materiais empregados a altas temperaturas. Baixos valores de condutividade térmica são exigidos quando pretende-se minimizar as perdas de calor. Por outro lado, a transferência de calor eficiente entre extremidades de uma amostra é desejável em certas operações de aquecimento. Além disso, esta característica é também desejável para evitar falhas quando há risco de choque térmico. Portanto, dados confiáveis de condutividade térmica são essenciais na seleção de um material para determinado tipo de aplicação [CANEVAROLO; 2004].

2. OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho visou a preparação e estudo de nanocompósitos com propriedades térmicas e mecânicas otimizadas, utilizando epóxi como matriz polimérica e nanofolhas de GO e GO-TEPA como agente de carga. Pretendeu-se contribuir com a investigação experimental sobre os métodos químicos de modificação da superfície do GO, assim como sua dispersão em matrizes poliméricas. Foi objetivo também deste trabalho realizar um estudo comparativo das propriedades termo-mecânicas dos compósitos produzidos utilizando diferentes técnicas de análise, tais como DSC, DMA, nanoindentação, dentre outras.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar e caracterizar amostras de grafeno com boa qualidade estrutural e morfológica como estratégia para produzir dispersões estáveis e homogêneas em matrizes poliméricas;
- II. Funcionalizar o material gráfico a partir do grafeno oxidado (GO) com grupos aminas, utilizando uma metodologia mais clássica e outra ainda não descrita na literatura. Realizar a caracterização completa dos nanomateriais produzidos após cada etapa de modificação química;
- III. Desenvolver metodologias eficientes de incorporação de GO e GO-TEPA em diferentes concentrações na matriz polimérica e caracterizar as dispersões quanto à morfologia e estrutura da interface matriz/grafeno;
- IV. Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos.
- V. Estabelecer correlações entre a estrutura de fases e interfaces, entre a carga e a matriz polimérica, com as propriedades físico-químicas dos nanocompósitos produzidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste trabalho e suas principais características serão abordados neste capítulo. Em seguida serão apresentadas as metodologias usadas para a síntese do GO-TEPA a partir do GO. Os procedimentos utilizados na produção dos compósitos poliméricos, assim como as técnicas de caracterização empregadas também serão discutidos aqui¹.

3.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Os materiais utilizados foram: grafite expandido (GE) e óxido de grafeno (GO) produzido pelo método de Hummers [HUMMERS W S & OFFEMAN R E 1958], ambos produzidos pela *Cheaptubes Inc.* (EUA) e tetraetilenopentamina (TEPA) (*Sigma Aldrich*). Como matriz polimérica utilizou-se a resina epóxi comercial DER-331 líquida baseada em diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) e como agente de cura o DEH-24 líquido, que é baseado em trietilenotetramina (TETA), ambos fornecidos pela empresa Dow Química Brasil. Algumas das propriedades físico-químicas desses materiais de partida foram fornecidas pelo fabricante, como mostradas na tabela 2.

Tabela-2 Propriedades da resina DER-331 e do agente de cura DEH-24 fornecidos pelo fabricante.

PROPRIEDADES	
DER-331	(DEH-24)
Epóxi EEW (g.eg ⁻¹)	
185-196	Min. 96%

¹ O método clássico utilizado para a síntese de nanofolhas de GO e GO-TETA fêz parte da primeira etapa deste trabalho de doutoramento e foi descrito detalhadamente no apêndice C. Estes experimentos iniciais deram origem à publicação: *Glass transition improvement in epoxy/graphene composites*, *Journal of Materials Science*, [RIBEIRO H. *et al.*; 2013]. Neste caso as nanofolhas de grafeno foram obtidas a partir de material da empresa Nacional de Grafite (Brasil). No corpo principal desta tese optou-se por discutir os resultados mais recentes obtidos pela metodologia inédita na literatura utilizada para a síntese das nanofolhas de GO amino-funcionalizadas (a partir de materiais da empresa *CheapTubes* - EUA) que resultou no depósito da patente: *Processo de preparação de nanofolhas de óxido de grafite funcionalizadas, produtos e usos*, BR. PI10201203355930 e no artigo submetido ao *Journal Polymer Testing* em 29 de dezembro de 2014: *Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy*. [RIBEIRO *et al.*; 2014].

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DAS NANOFOLHAS DE GO

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 0,5g de GO em 150 mL de TEPA. O balão foi acoplado ao reator de microondas e programado para temperatura de trabalho de 120°C com potência crescente de 200 watts por 30 minutos. Durante todo o tempo reacional o sistema permaneceu sob agitação magnética. Após a reação assistida por microondas a mistura resultante foi resfriada e transferida para um béquer contendo 300 mL de etanol anidro. A mistura foi dispersa em banho de ultrassom por 1 hora, filtrada a vácuo e lavada exaustivamente com etanol anidro para retirar o excesso de TEPA que não reagiu. O filtrado foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas. As nanofolhas de GO funcionalizadas com TEPA foram denominadas GO-TEPA. Um esquema modelo da estrutura do GO e do GO-TEPA pode ser observado na FIG.15.

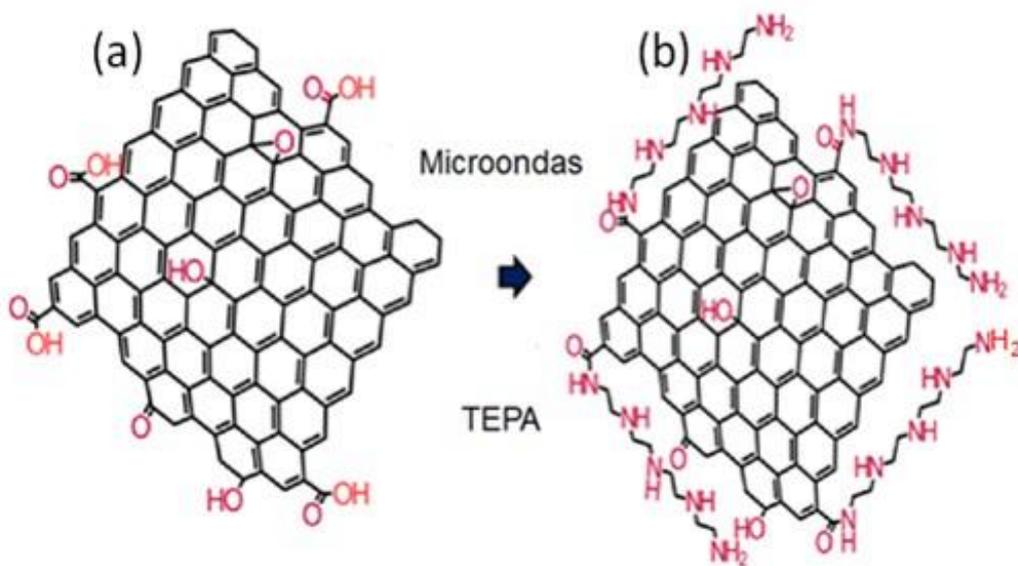


Figura-15 Esquema da síntese do GO-TEPA (b) a partir do GO (a).

3.3 ELABORAÇÕES DOS COMPÓSITOS

Foram elaborados compósitos contendo 0,1%, 0,3% e 0,5% m/m de GO e GO-TEPA em epóxi. As nanocargas foram misturadas na resina epóxi manualmente à temperatura ambiente e dispersas a 80°C no misturador de rolos (Exakt80E). A distância fixada entre os rolos foi de 5 µm com rotação de 150 rpm, com pelo menos 10 passagens no misturador por amostra. Após esta etapa, a mistura foi desgaseificada e misturada ao TETA (Phr 14,8) lentamente para evitar a formação de bolhas. Em seguida, a mistura foi transferida para moldes de silicone e curada por 12 horas em temperatura ambiente e posteriormente à 120°C por 4 horas. O esquema da síntese dos compósitos de GO e GO-TEPA em epóxi pode ser visto na FIG.16.

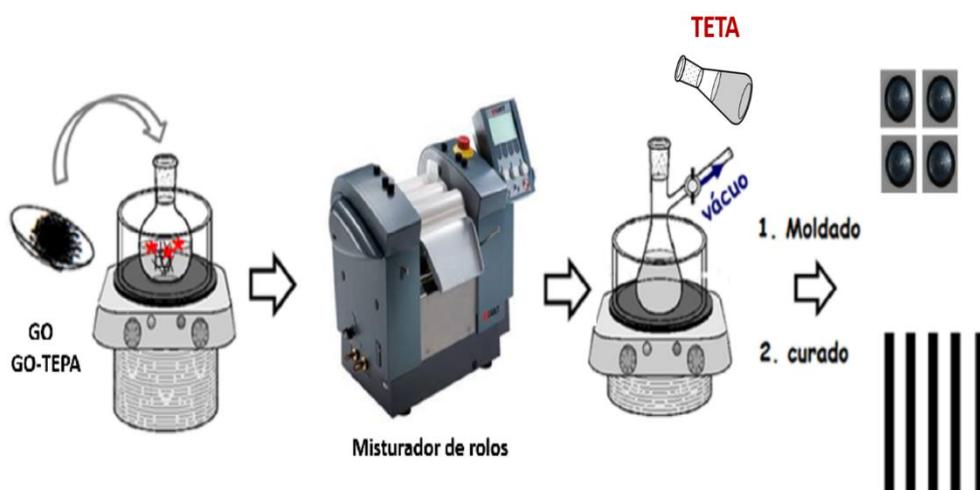


Figura-16 Esquema da preparação de compósitos a base de epóxi GO e GO-TEPA.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.4.1 NANOFOLHAS DE GO E GO-TEPA

Para avaliar o grau de esfoliação das nanofolhas de GO e GO-TEPA, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico por 1 hora em banho de ultrassom. As suspensões formadas foram gotejadas em substrato de silício e secas para estudos de microscopia de força atômica (AFM). As mesmas suspensões também foram gotejadas em uma grade de carbono e cobre com orifícios de 200 *mesh* (*Holey Carbon Copper Grids*) para estudos de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

As micrografias de MET foram obtidas em um equipamento *FEI TECNAI G2*, operando em vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. As micrografias de

microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento *Quanta 200*, modelo *FEG-FEI 2006*, operando sob vácuo com o feixe de elétrons sob tensão de aceleração entre 5 e 30 kV. As nanofolhas de GO e GO-TEPA foram fixadas num porta amostra com o auxílio de uma fita condutora de carbono.

As imagens de AFM foram obtidas no equipamento MFP-3D-AS SPM (*Asylum Research, CA, USA*) nas seguintes condições (umidade relativa~30% e temperatura de 20°C). Os ensaios foram realizados no modo contato para caracterizar a morfologia, altura e a topografia do sistema, a sonda de silício (*Olympus AC240 TS*) foi usada com salto constante (entre 0,5-4.4) Nm^{-1} e frequência típica de ressonância entre 50-90 KHz.

As medidas de termogravimetria (*TG/DTG*) foram obtidas em um equipamento modelo TG Q5000 da *TA Instruments*. Cerca de 5 mg das amostras foram analisadas com razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL/min .

Medidas de espalhamento Micro-Raman foram obtidas utilizando o equipamento *Dilor XY*, equipado com um resfriamento de nitrogênio líquido acoplado a um detector *CCD*. Uma linha de laser *Ar-Kr* (Argônio/Kriptônio) de $514,5\text{ nm}$ foi utilizada como fonte de excitação. As medidas foram realizadas usando uma lente objetiva de 80X. A densidade de potência do laser foi mantida abaixo de 10^5 W.cm^{-2} para evitar efeitos de aquecimento. Para melhorar a relação sinal/ruído, os espectros foram obtidos pela média de 1024 aquisições. Ajustes das linhas de base foram realizadas utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT*. Estas medidas foram possíveis através da colaboração do Dr. Cristiano Fantini Leite do Departamento de Física da UFMG.

Os espectros de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X) foram adquiridos em temperatura ambiente em um sistema *VG Scientific Escalab 220-IXL*. A pressão base na câmara de vácuo foi de $2.0 \times 10^{-10}\text{ mbar}$ e foi usado um ânodo de Mg gerando raios-X na linha $\text{K}\alpha$ ($E = 1487\text{ eV}$). Foram obtidos espectros de XPS na região entre 0-1000 eV (espectros estendidos) com passo de 1 eV e espectros de alta resolução com passo de 0,1 eV nas regiões de fotoemissão do *C1s*, *N1s* e *O1s*. O analisador de energia de elétrons operou no modo *large área*, com energia de passagem de 50 eV para espectros estendidos e 20 eV para análise das linhas individuais. Os espectros foram ajustados utilizando-se a versão 4.0 do programa *PEAKFIT* por uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas. Estas medidas foram possíveis através da colaboração do Dr. Roberto Paniago do Departamento de Física da UFMG.

3.4.2 EPÓXI PURO E COMPÓSITOS

As medidas da calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas em um equipamento DSC Q2000 da TA *Instruments*. As amostras (~ 10 mg) foram analisadas sob atmosfera de gás hélio com fluxo de 50 mL/min. Para os nanocompósitos, adotou-se o seguinte protocolo: razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 200 °C, isoterma de 1 minuto, resfriamento com a mesma razão de aquecimento até -50°C, isoterma por 1 minuto, razão de aquecimento de 10 °C/min até 200 °C. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

Para a produção das micrografias de MEV do epóxi puro e dos compósitos, as amostras foram previamente crio-fraturadas em nitrogênio líquido e expostas a uma nuvem de ouro sublimado recobrando com uma camada de ~1 nm de espessura. As imagens MEV e MET foram obtidas no Centro de Microscopia da UFMG.

Para o epóxi puro e compósitos, os espectros de FTIR e Raman foram adquiridos no espectrômetro Bruker modelo RFS-100, equipado com detector de Ge resfriado em N₂ líquido e um microscópio Olympus com uma lente de trabalho com ampliação de 40x utilizando radiação com comprimento de onda de 1064 nm com laser de Nd-YAG. Estas medidas foram possíveis através da colaboração com o Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira do Departamento de Química da UFJF.

Os espectros de ¹³C-RMN e ¹H-RMN da resina epóxi e o endurecedor foram obtidos em um equipamento Bruker Biospin 400 MHz e os deslocamentos químicos foram reportados em ppm. Os parâmetros espectrais foram: tempo de aquisição 1,5s; largura espectral de 18Khz, pulso (90°) 35µs, número de transientes 4000 e intervalo entre os pulsos (dl)1s.

Testes de nanoindentação foram realizados usando o *Asylum Research Nanoindenter* (CA, USA), equipado com uma ponta *Berkovich* para determinar o módulo de elasticidade e a dureza do epóxi puro e dos compósitos. O lixamento das amostras foi realizado com lixas de diferentes granulometrias contendo microgrãos abrasivos de caberto de silício. Para um bom acabamento da superfície foi realizado um polimento mecânico com uma emulsão de alumina (0,25µm) como agente abrasivo disperso sobre um pano de polimento.

O software foi preparado para realizar varreduras contendo 6 linhas e 6 indentações cada (num total de 36 indentações) com espaçamento de 8µm. Cada indentação foi realizada com uma força de até 500µN numa área de 50µm x 50µm com velocidade de 30 nm/s. Os dados coletados incluem a curva de carga-descarga na amostra, penetração do indentador, dureza e

módulo de elasticidade da amostra. O módulo de Young (E) e a dureza (H) foram calculadas usando o ponto de contato da curva de inclinação da rigidez com o eixo da abscissa conforme as aproximações de Oliver-Pharr [OLIVER & PHARR 1992]. Todos os experimentos de microscopia de varredura por sonda (MVS) foram realizados no Centro de Microscopia da UFMG pela Dr^a. Luciana M. Seara.

As análises de DMA foram realizadas com razão de aquecimento de 3°C/min, utilizando o equipamento *TA Instruments* modelo Q800 DMA no intervalo de temperatura entre 50°C a 200°C e frequência de 1 Hz. Essas análises foram realizadas em colaboração com a Dr^a. Bluma Guenther Soares do Instituto de Macromoléculas IMA/ UFRJ através do doutorando Luís Carlos O. Silva.

Medidas de difusividade térmica foram realizadas pelo método de *flash laser* segundo a metodologia descrita pela ASTM E1461-1 e o valor da capacidade calorífica foi determinada segundo ASTM E 1269-05 por DSC. As amostras foram preparadas na forma de um disco contendo 10mm de diâmetro e 1.0 mm de largura. Cerca de 5-10 medidas foram realizadas na temperatura de (30±2) °C para cada amostra utilizando um laser de 1538 V, contendo 100% de transmissão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI DER-331 E DO AGENTE DE CURA DEH- 24

A caracterização da resina epóxi (DER-331) e do agente de cura (DEH-24) foi realizada em parceria com o Dr. Wellington Marcos da Silva pesquisador do CT-Nanotubos UFMG/BH-TEC. Algumas outras informações adicionais como os espectros de ^{13}C -RMN do agente de cura e dados experimentais para o cálculo da capacidade calorífica (C_p), obtidos a partir da norma ASTM E 1269-05 são mostrados no Apêndice.

4.1.1 ESTUDO DO ESPECTRO DE FTIR DA RESINA EPÓXI COMERCIAL DER-331

O espectro de FTIR da resina epóxi comercial DER-331 é mostrado na FIG.17. Uma banda larga de absorção observada em 3500 cm^{-1} (a) é atribuída ao estiramento da ligação O-H presente na molécula do monômero. Outras bandas de absorção observadas entre $2870\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$ estão associadas ao estiramento das ligações C-H; particularmente em 3060 cm^{-1} (b) observa-se uma banda que é atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático; em 2968 cm^{-1} (c) verifica-se um sinal atribuído ao estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo metila. Em 2930 cm^{-1} (d) observa-se uma banda atribuída ao estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo metila da cadeia alifática; e, em 2870 cm^{-1} (e) verifica-se um sinal atribuído ao estiramento simétrico das ligações C-H de grupos metilas [SILVERSTEIN; 2014]. As bandas de absorção entre $1362\text{ e }1608\text{ cm}^{-1}$ (f, g, h, i) são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações C=C característicos do anel aromático [CHOI *et al*, 2001]. A banda de absorção em 1292 cm^{-1} (j) está associada ao estiramento das ligações C-C e C-O em fase do anel epóxi. As bandas de absorção em $1239\text{ e }1186\text{ cm}^{-1}$ (k, l) são atribuídas à deformação assimétrica das ligações C-O do anel aromático. A banda de absorção em 1030 cm^{-1} (m) é atribuída à deformação simétrica das ligações C-O da cadeia alifática. A banda de absorção em 916 cm^{-1} (n) é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-C que ocorre durante a contração da ligação C-O do anel epóxi [LAU *et al*, 2005].

As bandas em 832cm^{-1} e em $768, \text{cm}^{-1}$ (o, p) são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H de anel aromático e de cadeia alifática, respectivamente [DELORJESTIN *et al*, 2006]. Apesar da banda em 540cm^{-1} (q) ser intensa, não foi possível atribuir-lhe nenhum grupo funcional.

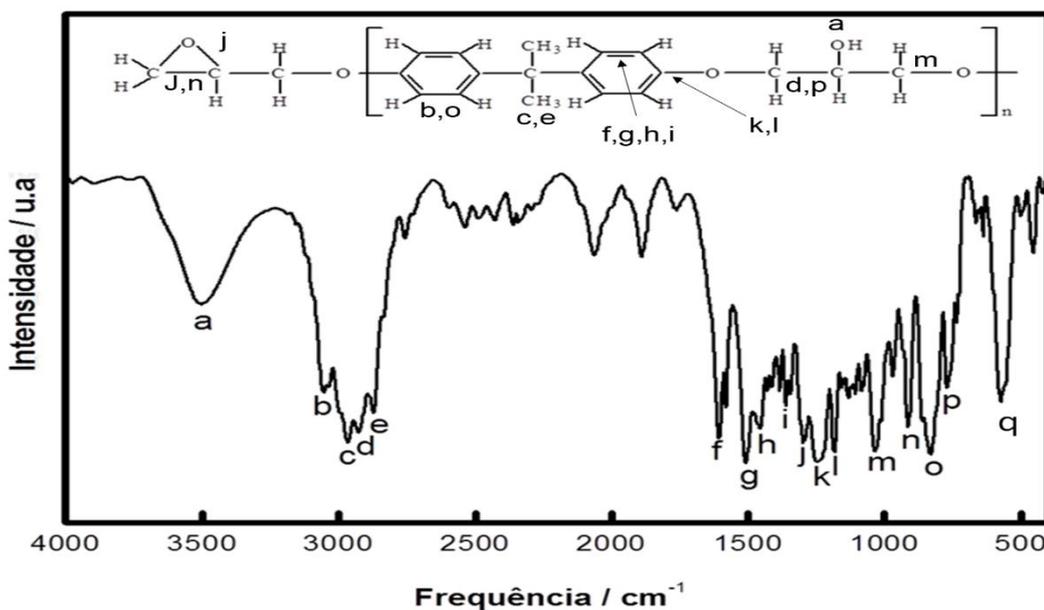


Figura-17 Espectro no FTIR de $4000\text{-}400 \text{cm}^{-1}$ para a resina epóxi DER-331.

4.1.2 ESTUDO DO ESPECTRO DE ^1H -RMN DA RESINA COMERCIAL DER-331

São mostrados na FIG.18 os espectros de ^1H -RMN para a resina epóxi comercial DER-331 (FIG.18a) e Aldrich (FIG.18b). Os sinais de ressonância são atribuídos aos prótons da estrutura molecular do monômero diglicidil éter de bisfenol A. Os picos em 7,1 e 6,7 ppm (a, b) correspondem aos prótons do anel aromático contidos no grupo do bisfenol A e o pico em 1,6 ppm (h) é atribuído aos prótons do grupo metila também presentes no bisfenol A. Os picos compreendidos entre 3,6 e 4,1 ppm (c, d) são característicos da ligação C-H ligados ao grupo éter e os picos (e, f, g) são característicos dos prótons do grupo glicidil terminal. A presença de picos de pequena intensidade entre 4,0 e 4,1 ppm (i) ampliados na FIG.18a indica a presença de fragmentos alifáticos, que estão presentes em resinas epóxi, contendo oligômeros com grau de polimerização ($n > 0$) [GONZÁLEZ *et al*; 2003]. É interessante observar que tais picos não aparecem no espectro da resina pura da Aldrich (FIG.18a,b) devido ao seu elevado grau pureza.

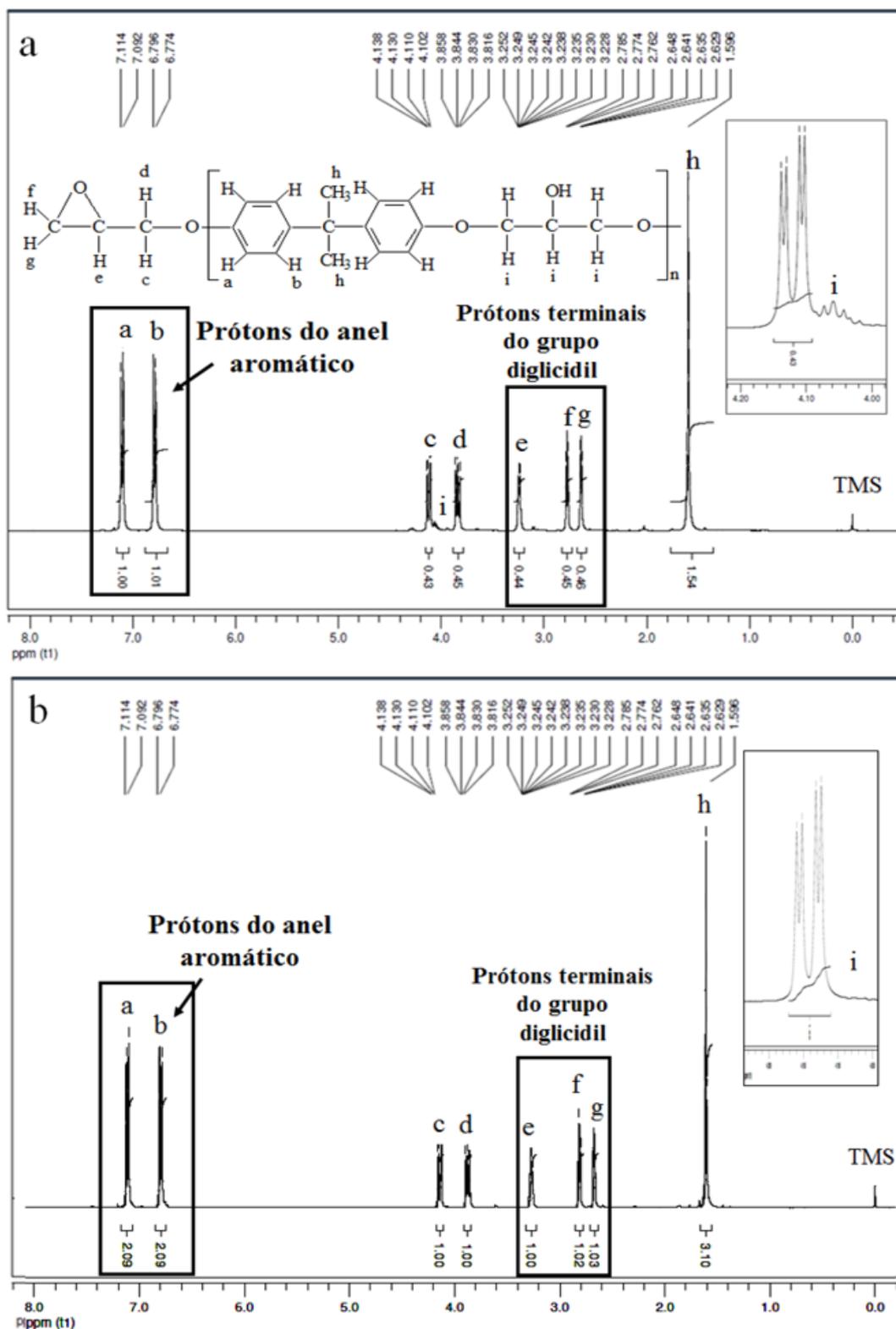


Figura-18 Espectro ^1H -RMN obtidos a 400 MHz da resina epóxi DER-331. (a) e do epóxi padrão Aldrich (b) em clorofórmio deuterado. À direita, verifica-se a ampliação da região do espectro entre 4,0 e 4.1 ppm (pico i).

4.1.3 CÁLCULO DO EQUIVALENTE PESO EPÓXI E OUTROS PARÂMETROS FUNCIONAIS DA RESINA EPÓXI COMERCIAL DER 331 A PARTIR DOS RESULTADOS DA ANÁLISE DO $^1\text{H RMN}$

As resinas epoxídicas geralmente apresentam-se como uma mistura de oligômeros com diferentes graus de polimerização. Em função da diversidade de resinas atualmente comercializadas faz-se necessário obter vários parâmetros físicos e químicos no intuito se estabelecer a melhor relação estequiométrica entre a resina e o agente de cura. Estes importantes parâmetros são o grau de polimerização, o equivalente peso epóxi, a massa molar média do oligômero e sua funcionalidade. González e colaboradores utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H-RMN}$) para determinar com exatidão os valores destes parâmetros [GONZÁLEZ *et al.*;2003]. A estrutura molecular para um oligômero da classe epóxi baseado em diglicidil éter de bisfenol A, pode ser vista na FIG.19, onde n representa o grau de polimerização da resina.

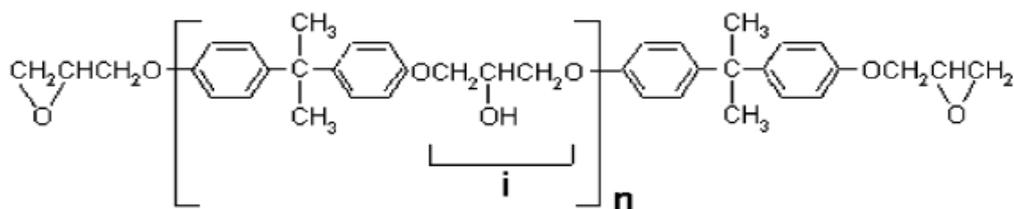


Figura-19 Estrutura molecular de um oligômero baseado no diglicidil éter de bisfenol A, onde i representa o fragmento alifático e n o grau de polimerização [GONZÁLEZ *et al.*;2003].

A massa molar média dos oligômeros pode ser expressa pela eq. (23) abaixo:

$$\overline{MM} = 284n + 340 \quad (23)$$

onde 340 corresponde à massa molar do oligômero quando $n=0$, enquanto que 284 corresponde à massa molar da unidade repetitiva da cadeia [GONZÁLEZ *et al.*;2003]. Considerando-se o valor teórico da funcionalidade (F) igual a 2, que representa o número de grupos epóxi por cadeia, é possível determinar o equivalente peso epóxi (EEW) para qualquer grau de polimerização (n) como sendo:

$$EEW = 142n + 170 \quad (24)$$

Para obter o valor n , GULINO *et al.*; 1983 e GONZÁLEZ *et al.*; 2003 basearam-se na técnica de $^1\text{H-RMN}$ para calcular a relação, denominada R_p , entre a soma das áreas integradas dos picos (I_2) dos prótons correspondentes aos grupos aromáticos (a,b) e a soma das áreas integradas (I_1) dos picos correspondentes aos prótons dos grupos diglicídicos terminais (e, f, g), em destaque nos espectros da FIG.18. Dessa maneira pode-se determinar o parâmetro R_p como sendo:

$$R_p = \frac{I_2}{I_1} \quad (25) \qquad R_p = \frac{(1,00 + 1,01)}{(0,44 + 0,45 + 0,46)} = 1,4888$$

Este valor do parâmetro R_p é esperado para o sistema diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) conforme observado por GONZÁLEZ *et al.*; 2003. Outro parâmetro importante que deve ser calculado é a razão R_t , que determina a relação entre o número de prótons presentes nos anéis aromáticos do bisfenol A (I_{2t}) e o número prótons presentes nos grupos epóxi terminais (I_{1t}) expresso pela eq. (26).

$$R_t = \frac{I_{2t}}{I_{1t}} \quad (26) \qquad R_t = \frac{8}{6} = 1,3333$$

Dessa maneira, o grau de polimerização (n) pode ser determinado pela seguinte relação:

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \quad (27) \qquad n = \frac{(1,4888 - 1,3333)}{1,3333} = 0,1167$$

A partir dos valores de R_p pode-se obter o valor da funcionalidade média do oligômero em função do seu grau de polimerização (n) ou através de sua massa molar média pelas seguintes relações:

$$\overline{Fn} = \frac{1}{R_p} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right] \quad (28) \qquad \overline{Fn} = \frac{2.6}{R_p} \left[\frac{\overline{M}_n - 56}{284} \right] \quad (29)$$

Dessa maneira, o valor de F em função do grau de polimerização n foi obtido substituindo os valores de R_p , e n na eq.28. Para a resina comercial DER-331, os cálculos de F , MM e EEW são mostrados a seguir:

$$F = \frac{1}{1,4888} \left[\frac{8 \cdot (0,1167 + 1)}{3} \right] = 2$$

A massa molar média é obtida substituindo o valor de n na eq. 23:

$$\overline{Mn} = (284 \times 0,1167) + 340 = 373,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

e o valor do equivalente peso epóxi (EEW) da resina foi obtido pela eq.24:

$$EEW = \frac{373,0 \text{ g/mol}}{2} = 186,0 \text{ g.eq}^{-1}$$

Os parâmetros físico-químicos calculados a partir dos resultados experimentais para a resina comercial DER-331 e para a resina padrão (*Aldrich*), juntamente com os dados do fornecedor estão apresentados na tabela 3.

Tabela-3 Resultados experimentais dos parâmetros MM , EEW , n e F obtidos por $^1\text{H-RMN}$ da resina epóxi DER-331, padrão da Aldrich e dados fornecidos pelo fabricante.

MM g.mol ⁻¹	EEW g/eq ⁻¹	Grau de Polimerização (n)	Funcionalidade	Origem
372,0	186,0	0,1155	2	DER-331
340,0	170,0	0	2	Aldrich
370 - 392	185-196	0,1303	2	DER-331*

* Dados fornecidos pelo fabricante.

Os parâmetros experimentais encontrados da resina comercial DER-331 estão de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante. Dessa maneira faz-se importante obter uma melhor relação estequiométrica entre a resina e o endurecedor para se obter a máxima conversão do sistema epoxídico.

4.1.4 ESTUDO DO ESPECTRO DE FTIR DO AGENTE DE CURA DEH 24

O espectro de FTIR para o agente de cura DEH-24 pode ser observado na FIG.20. Uma banda larga de absorção em aproximadamente 3370 cm^{-1} (a) foi atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H presente em aminas [SILVERSTEIN; 2014]. Outras bandas de absorção observadas em 2950, 2840 e 1460 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico (b, c) e à deformação simétrica da ligação C-H (f) observadas para carbonos alifáticos [SILVERSTEIN; 2014].

Outras bandas de absorção foram observadas em 1660, 1570 e 720 cm^{-1} (d, e, i), que estão associadas à deformação simétrica fora do plano da ligação N-H e as bandas observadas entre 1370 e 1120 cm^{-1} (g, h) estão associadas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-N [LIU *et al*, 2009].

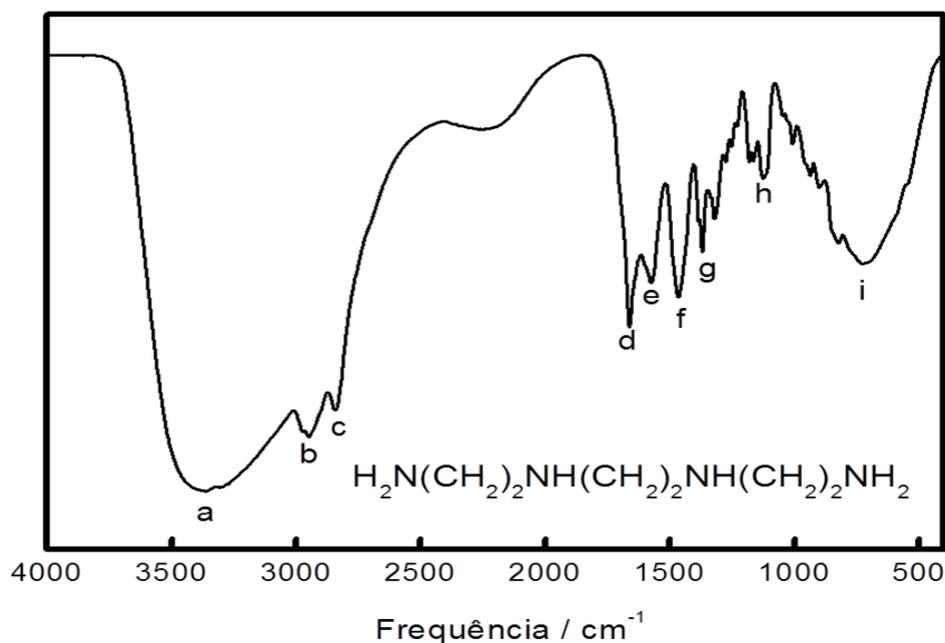


Figura-20 Espectro no FTIR para o agente de cura DEH-24 (4000 a 400 cm^{-1}).

4.1.5 DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE A RESINA EPÓXI DER-331 E O AGENTE DE CURA DEH-24 ATRAVÉS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As propriedades finais do sistema epóxi são bastante afetadas quando alteram-se os parâmetros físico-químicos do processamento, tais como: formulação, tempo e temperatura de processamento, adição de diluentes, extensores de cadeias, dentre outros. Dessa maneira faz-se de extrema importância a determinação da estequiometria correta entre a resina/endurecedor para se alcançar a máxima conversão do sistema atingindo uma estrutura de rede mais completa. Utilizando-se a técnica de DSC, é possível determinar os valores máximos da temperatura de transição vítrea (T_g) e da entalpia de reação de cura ($\Delta H_{\text{reação}}$) para o sistema epóxi de interesse [GONZÁLEZ *et al*, 2007]. A FIG.21a mostra as curvas de $\Delta H_{\text{reação}}$ em função da fração em massa de agente de cura e a FIG.21b mostra as curvas da temperatura de transição vítrea em função da razão R (eq.g⁻¹ amina/eq.g⁻¹ epóxi) obtidas por DSC para o sistema DER-331/DEH-24.

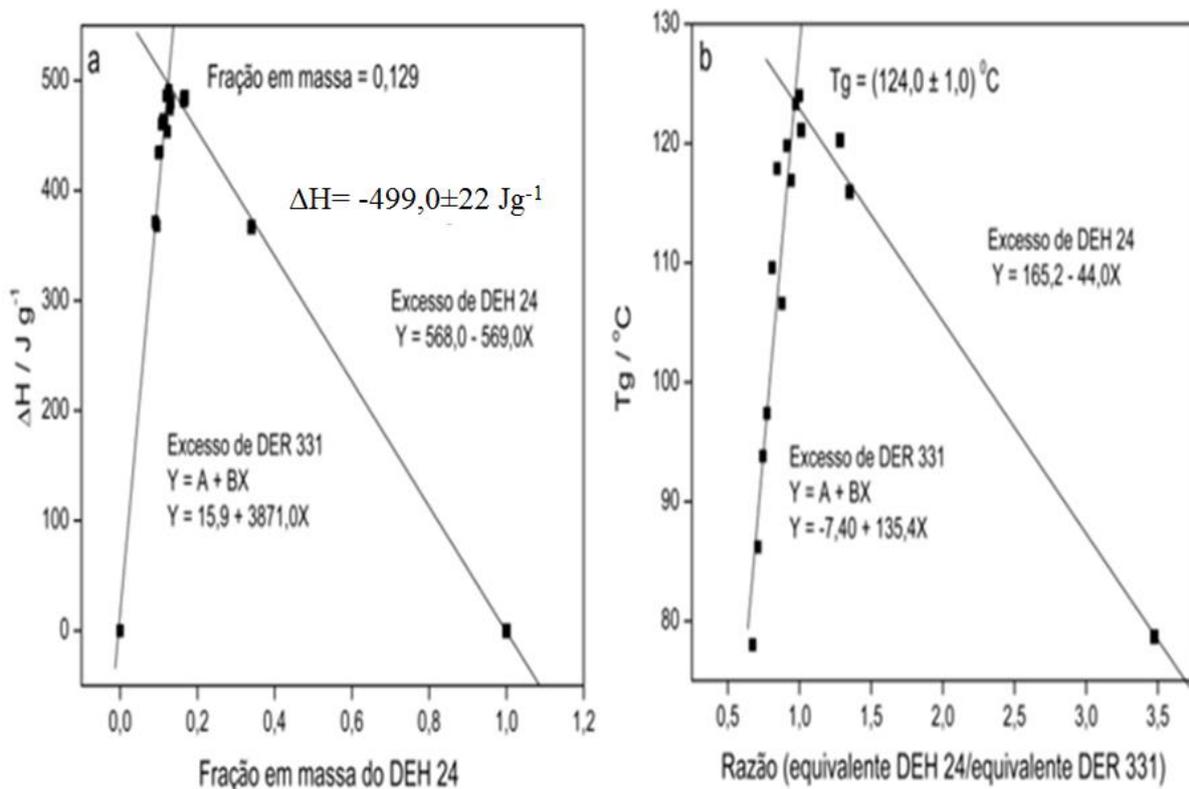


Figura-21 (a) $\Delta H_{\text{reação}}$ de cura em função da concentração de agente de cura e (b) T_g em função de R .

O valor da fração em massa do endurecedor (W_e) foi calculado pela eq 30.

$$W_e = \frac{m_e}{m_e + M_r} \quad (30) \qquad W_e = \frac{0,5000g}{(0,5000 + 5,0000)g} = 0,0909$$

Onde m_e é a massa do endurecedor e m_r a massa da resina. Para obtenção de tais valores, pesou-se uma massa fixa de 5 g de DER-331 e aumentou-se gradativamente a massa do endurecedor DEH-24 para cada amostra. Após o ajuste linear e a partir da interseção entre as duas retas (FIG.21a,b), obteve-se o valor do $\Delta H_{\text{reação}}$ de cura ($-499 \pm 22 \text{ J.g}^{-1}$) e da fração em massa (0,129) do endurecedor. A partir dos resultados obtidos, foi calculado o valor do Phr como sendo parte em gramas de endurecedor para 100 partes de resina na relação estequiométrica correta. Os cálculos são demonstrados a seguir:

$$0,129 = \frac{m_e}{(m_e + 5,0000)g} \qquad m_e = 0,7405 \text{ g de DEH 24}$$

$$Phr = \frac{0,7405g \times 100}{(5,0000)g} = 14,8$$

A partir dos valores de Phr e do EEW , calculou-se o valor para do peso equivalente hidrogênio amina ($PEHA$) pela eq.31.

$$Phr = \frac{PEHA \times 100}{EEW} \quad (31) \qquad 14,8 = \frac{PEHA}{186 \text{ g.eq}^{-1}} \times 100$$

O valor $PEHA$ encontrado foi de $27,53 \text{ g.eg}^{-1}$ e o número de hidrogênios ativos pôde ser calculado pela eq.32,

$$PEHA = \frac{\text{Massa Molar da amina}}{\text{número de H ativos}} \quad (32)$$

$$\text{Número de H ativos} = \frac{146,00g \text{ mol}^{-1}}{27,53g \text{ eq}^{-1}} = 5,30$$

Teoricamente, o número de hidrogênios ativos na molécula de TETA é igual a 6, entretanto, o valor do *PEHA* utilizado para este cálculo foi o valor médio encontrado para o endurecedor DEH-24 com teor de 96% de pureza. Este é constituído por uma mistura de etilenoaminas polifuncionais formadas por estruturas lineares, ramificadas e cíclicas, conforme mostrado no espectro de ^{13}C -RMN para essa amostra no apêndice A1.

Em termos práticos, outro parâmetro importante para o processamento do epóxi é o seu tempo de gel, ou seja, é o tempo necessário que delimita o manuseio da resina desde sua mistura com o endurecedor, desgaseificação e moldagem. Em geral, para o sistema epóxi, o tempo de gel é inversamente proporcional à funcionalidade de seus monômeros [PASCAULT & WILLIANS; 2010]. A relação entres esses parâmetros é mostrado na eq.33,

$$X_{gel} \frac{1}{\sqrt{[(f-1)(g-1)]}} \quad (33) \quad X_{gel} \frac{1}{\sqrt{[(2-1)(5,30-1)]}} = \sim 29 \text{ minutos}$$

Onde f é a funcionalidade da resina e g a funcionalidade do endurecedor. A partir dos valores de f e g obtidos anteriormente, o tempo de gel calculado para o sistema DER 331/DEH 24 foi de aproximadamente 29 minutos.

Após os ajustes das curvas da FIG.21b, através da interseção entre as retas do gráfico de T_g versus R , verificou-se que o sistema epóxi apresentou uma temperatura de transição vítrea de $(124,0 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$, atingindo conversão máxima com razão entre os equivalentes DEH 24/DER 331 igual a 1 como era esperado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFOLHAS DE GRAFENO

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A fim de investigar a estrutura e morfologia das nanofolhas de GO e GO-TEPA, microscopias eletrônicas de transmissão (MET), varredura (MEV) e de força atômica (AFM) foram utilizadas. Imagens representativas de MEV das amostras de GO e GO-TEPA com diferentes ampliações podem ser observadas na FIG.22(a-f). Na FIG.22a verifica-se com menor ampliação a morfologia de um grão do pó constituído por nanofolhas de GO altamente aglomeradas na forma de flocos, conforme relatado por TANG *et al.*; 2013. A presença de nanofolhas grafíticas onduladas e com texturas irregulares pode ser visualizada em todas as imagens confirmando uma característica morfológica bastante típica para este material [YANG *et al.*; 2013]. A FIG.23(a-d) mostra imagens representativas de MET que fornecem detalhes sobre o tamanho e espessura das nanofolhas de GO e GO-TEPA. Pode-se observar que as nanofolhas apresentam-se bastante finas, transparentes e enrugadas com dimensões laterais na ordem de alguns micrômetros e com aparência de uma folha de papel de seda. As imagens de MET não revelam diferenças estruturais entre as amostras de GO e GO-TEPA, entretanto, todas as amostras apresentam características típicas de grafenos, algumas encontram-se dobradas ou sobrepostas [YANG *et al.*; 2013].

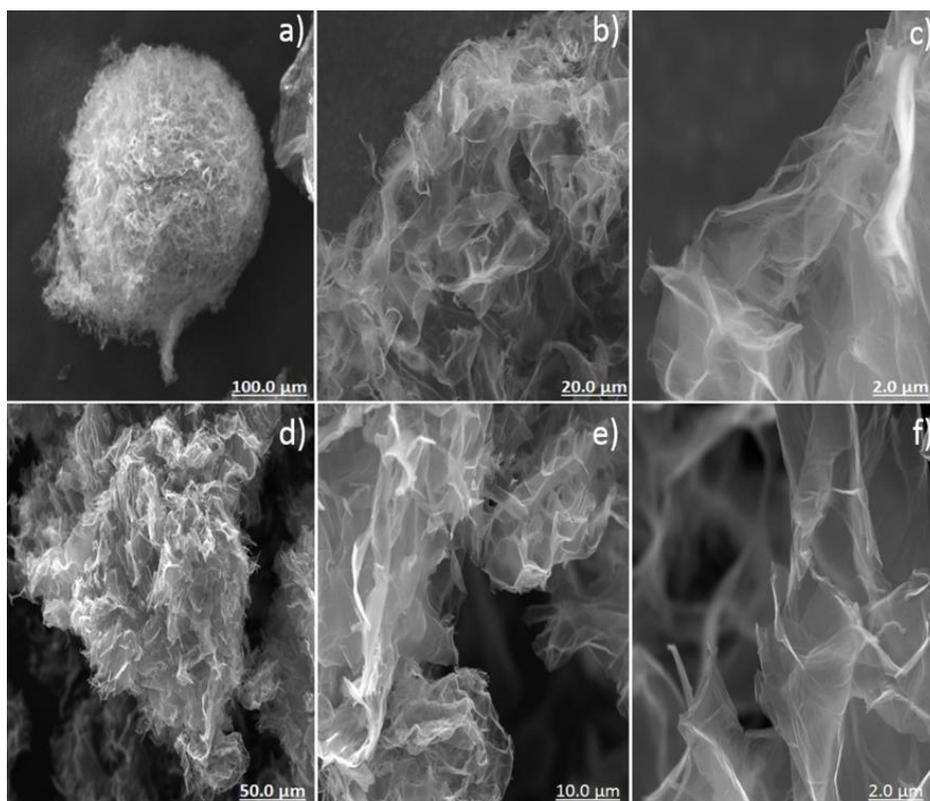


Figura-22 Micrografias de MEV das nanofolhas de GO (a-c) e GO-TEPA (d-f).

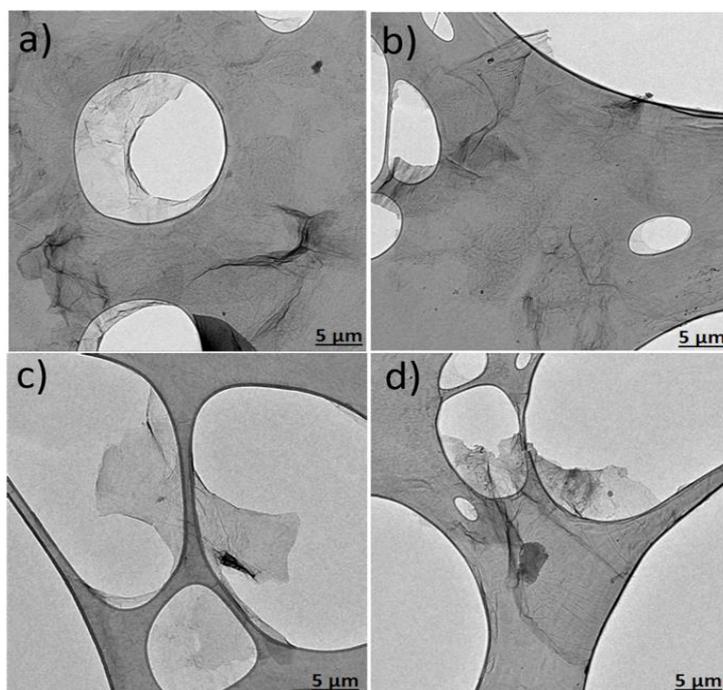


Figura-23 Micrografia MET para as amostras de GO (a, b) e GO-TEPA (c, d).

A FIG.24 mostra as imagens de AFM das nanofolhas de GO e GO-TEPA e seus respectivos perfis topográficos. Tem sido reportado na literatura que amostras de GO contendo alturas de até ~1,2 nm podem ser consideradas como contendo monocamadas gráficas [KUILA *et al.*;2012]; [PAREDES *et al.*; 2008]. Para as amostras estudadas observa-se uma faixa de altura entre 1,2-1,5nm entre o substrato de silício e as nanofolhas. Através de vários ensaios realizados, estimou-se que essas nanoestruturas apresentam em média entre 1-3 camadas gráficas, no entanto, verifica-se também diferenças significativas no contraste de fase relativas à presença de dobras e/ou sobreposições dessas nanofolhas. Os resultados obtidos aqui foram confirmados por estudos de espectroscopia Raman e serão abordados posteriormente. As dimensões laterais observadas para essas nanofolhas estão entre algumas centenas de nanômetros a alguns micrômetros.

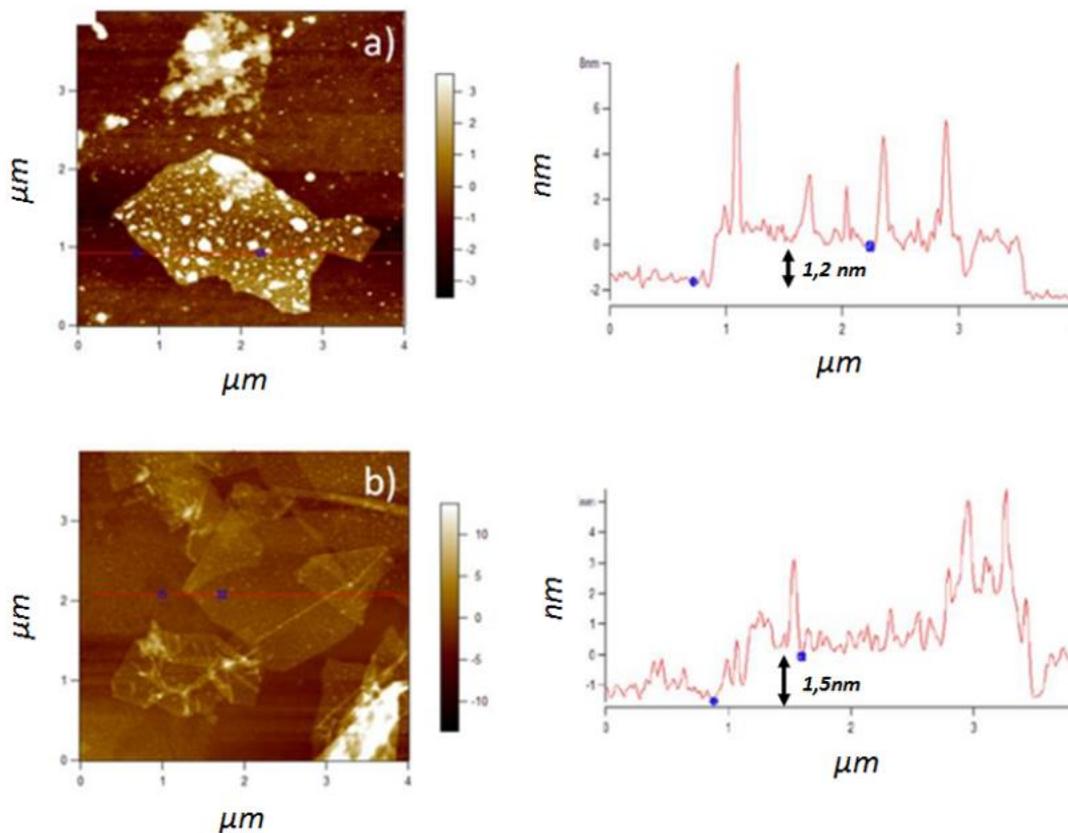


Figura-24 Micrografia de AFM para as amostras de GO (a) e GO-TEPA (b).

4.2.2 ESTUDO POR TERMOGRAVIMETRIA

A análise termogravimétrica pode ser utilizada para investigar a estabilidade térmica dos materiais de carbono e obter informações sobre a presença de possíveis grupos funcionais introduzidos covalentemente ou não na estrutura do grafeno [WAN *et al.*, 2013]. As curvas de perda de massa em função do aumento da temperatura (TG) e sua derivada (DTG) são mostradas na FIG.25 (a,b) para as amostras de GE, GO e GO-TEPA. A oxidação do GE ocorre com um máximo em 710°C enquanto que a decomposição térmica do GO e do GO-TEPA ocorre numa faixa de temperatura entre 540-555 °C, similar ao observado por NIYOGI *et al.*, 2006 e XUE *et al.*, 2012. A diminuição na temperatura de decomposição térmica do GO e GO-TETA pode ser atribuída ao fato de se introduzir defeitos na superfície das nanofolhas do GE durante o processo oxidativo, diminuindo assim sua estabilidade térmica. Para a amostra de GO foi observado um pico relativo a taxa de perda de massa máxima em 80°C na DTG (19%) que está associada a termo-dessorção de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície hidrofílica do GO [XUE *et al.*, 2012]. Outro pico da DTG observado para o GO em 224°C (34%) pode ser atribuída a perda de massa de grupos funcionais oxigenados [NIYOGI *et al.*, 2006]. Observa-se uma perda de massa de 28% em uma faixa larga de temperatura em torno de 320 °C para o GO-TEPA, devido à decomposição oxidativa de grupos oxigenados e da molécula de TEPA ligada covalentemente nas nanofolhas de GO [NIYOGI *et al.*, 2006]; [SILVA *et al.* 2012]; [RIBEIRO *et al.*; 2013].

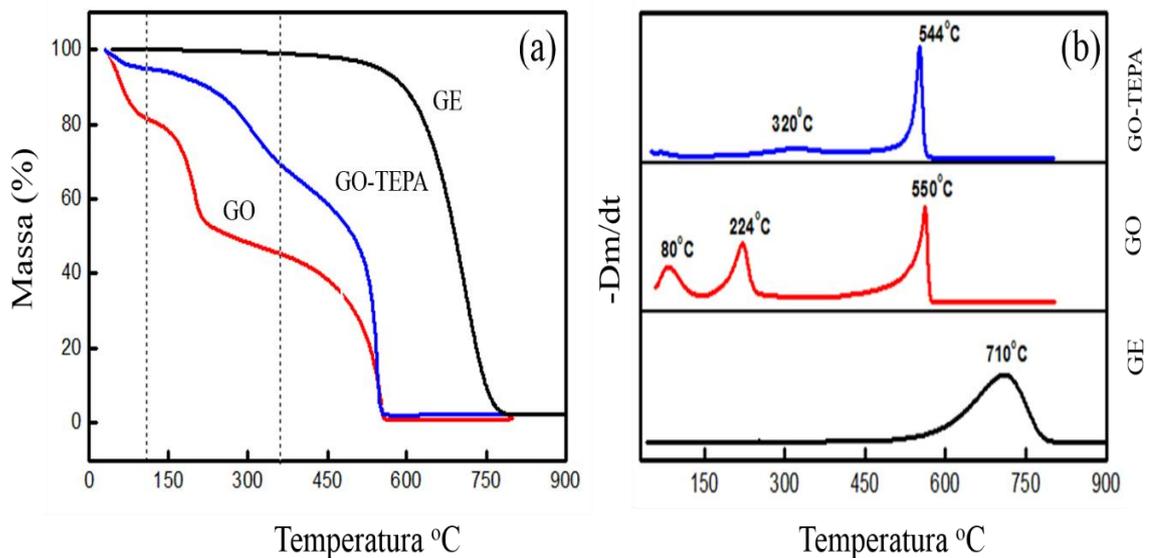


Figura-25 Curva de TG (a) e DTG (b) para amostras de GE, GO e GO-TEPA.

4.2.3 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICA POR EMISSÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)

Espectros de XPS foram obtidos para os principais elementos de interesse (C, O e N) a fim de determinar a composição química da superfície gráfica. A FIG.26a mostra os espectros de XPS estendidos para as amostras de GE, GO e GO-TEPA. Todas as amostras apresentaram picos de fotoemissão para o C1s (284,5 eV) e O1s (~534,0 eV). Entretanto o pico de N1s (~400,0 eV) é observado somente no espectro da amostra de GO-TEPA. Espectros de XPS específicos das regiões de C1 e N1s são mostrados na FIG.26(b-d). Em todas as amostras aparece um pico dominante de fotoemissão na região do C1s em 284,5 eV que está associado a ligações entre carbonos hibridizados em sp^2 de sistemas π altamente conjugados [WAN Y-J, *et al.*, 2013]; [XIA *et al.*, 2007]. Um pico secundário observado em ~285,4 eV pode ser atribuído às ligações C-C hibridizados em sp^3 presentes em locais de defeitos na superfície gráfica [XUE *et al.*; 2012].

O pico em ~286,3 eV pode ser atribuído a ligações C-O-C [XUE *et al.*; 2012], ou carbonos sp^3 ligados a grupos hidroxilas (-OH). Verifica-se na amostra de GO-TEPA um pico em 287,0 eV característico da ligação C-NH_x [OKPALUGO *et al.*; 2005] devido à presença da molécula de TEPA na superfície gráfica. Um pico de fotoemissão foi observado em ~287,9 eV que é característico de átomos de carbono pertencentes a grupos carbonila (-C=O) [OKPALUGO *et al.*; 2005]. Outro pico de fotoemissão em ~ 289,0 eV é observado para as amostras de GO e GO-TEPA evidenciando a eficiência do processo de oxidativo pela presença de grupos carboxilados (FIG.26c,d). A presença de um pico satélite em ~ 290,0 eV (FIG.26b), foi observado para amostra de GE, o qual está associado a transições eletrônicas π - π^* características de materiais altamente conjugados como o grafite [XIA *et al.*, 2007]. A presença da carbonila característica de amida é identificada no espectro detalhado do N1s (FIG.26e). Após o ajuste dos picos de fotoemissão, três contribuições significativas foram identificadas, com energia de ligação entre 396,0- 406,0 eV. Em 399,1 eV um pico de fotoemissão pode ser atribuído aos átomos de nitrogênio característicos de amins primárias (-CH₂NH₂). Átomos de nitrogênio com energia de ligação em 400,1 eV correspondem ao grupo amida (-N-C=O) e átomos de nitrogênio com energia de ligação em 401,9 eV são atribuídos a amins secundárias (-CH₂NH-CH₂-) presentes na molécula de TEPA [MA *et al.*, 2010]. Esses resultados de XPS indicam que a molécula de TEPA foi covalentemente ligada à superfície do GO formando GO-TEPA.

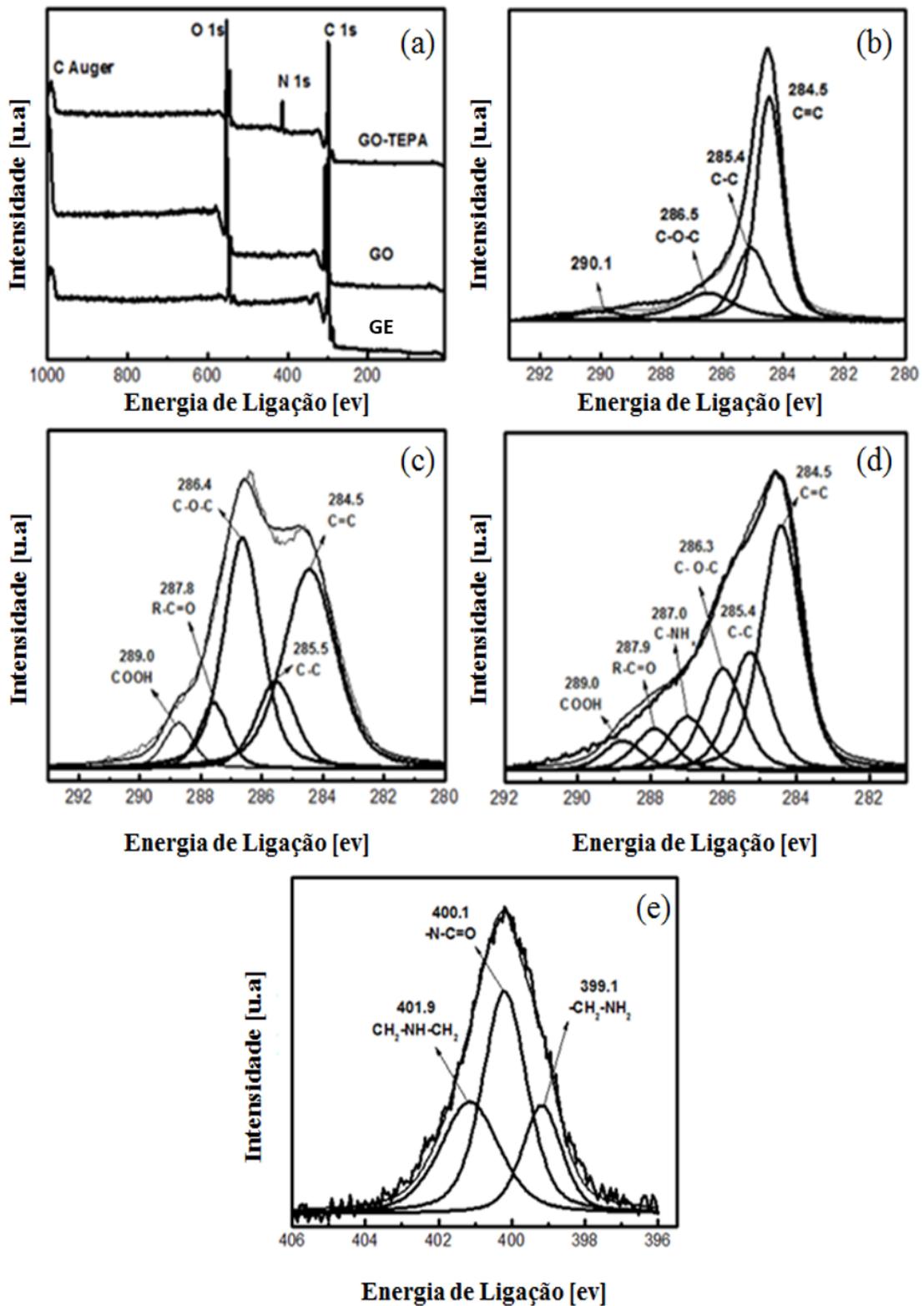


Figura-26 (a) Espectro de XPS estendido e de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do C1s para as amostras de GE, GO, e GO-TEPA (b-d) respectivamente. Espectro de alta resolução obtidos na região de energia de ligação do N1s para a amostra de GO-TEPA (e).

4.2.4 ESTUDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A FIG.27 mostra o difratograma obtido para as amostras de GE, GO e GO-TEPA. O grafite exibe como padrão de difração um pico em $2\theta = 26,5^\circ$ com espaçamento interplanar 0,335nm. Após o processo oxidativo do grafite, o pico de reflexão (002) desloca-se para um ângulo menor $2\theta = 11,2^\circ$ devido ao aumento do espaçamento entre os planos gráfiticos para $\sim 0,79\text{nm}$ [KUILA *et al.*; 2012]. Este aumento do espaçamento pode estar relacionado à intercalação de moléculas de água ou grupos químicos entre as camadas gráficas. Quando o GO é totalmente esfoliado para uma única camada, obtém-se uma linha reta sem qualquer tipo de pico evidente no padrão de difração [KUILA *et al.*; 2012]. No caso das nanofolhas de GO, o perfil difratométrico é exatamente igual ao do grafeno, indicando não mais existir estruturas periódicas interplanares como observadas para amostras de grafite [ZHANG *et al.*; 2010]. Para as nanofolhas de GO-TEPA observou-se uma banda larga centrada em $2\theta = 23,2^\circ$ que pode ser atribuída à presença de grupos alquil-amidas nas nanofolhas gráficas conforme observado por Kuila e colaboradores [KUILA *et al.*; 2012].

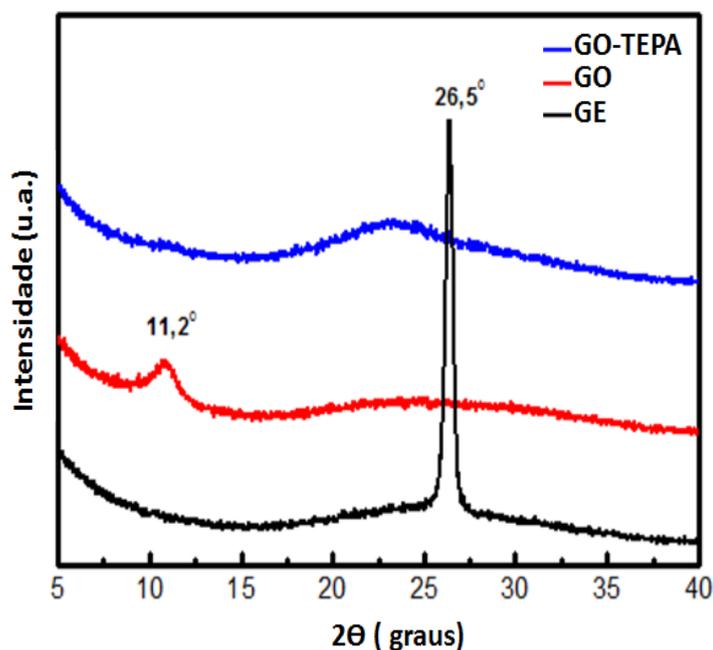


Figura-27 Difração de raios X para amostras de GE, GO e GO-TEPA.

4.2.5 ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman tem sido considerada uma técnica robusta para a caracterização de nanomateriais de carbono, pois, permite a determinação de interessantes parâmetros físico-químicos, tais como, organização estrutural, grau de pureza da amostra e funcionalidade, dentre outros. Os espectros Raman representativos para as amostras do GE, GO e GO-TEPA estão apresentados na FIG.28, onde são mostradas as principais bandas características para materiais gráfiticos, ou seja, as bandas D, G, D' e G' [MALARD *et al*, 2009]. A banda G que aparece em $\sim 1582\text{cm}^{-1}$ é característica dos modos vibracionais tangenciais do grafite, a banda D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) e a banda D' ($\sim 1620\text{cm}^{-1}$) estão associadas aos modos vibracionais provenientes de desordem estrutural provenientes de defeitos, funcionalizações e carbonos sp^3 [MALARD *et al*, 2009]. A banda G' ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) está associada ao modo vibracional de segunda ordem da banda D e pode ser usada para diferenciar amostras de grafeno com diferentes quantidades de camadas gráficas [DRESSELHAUS *et al*, 2010]. Deslocamentos em números de onda e mudanças na intensidade da banda G podem fornecer importantes informações sobre as mudanças estruturais do material gráfitico, quando este é modificado ou interage com diferentes ambientes químicos. Assim, pode-se avaliar a eficiência do processo de modificação química através das áreas integradas relativas da banda D (ID) e G (IG) [ALLEN *et al*, 2010]. A introdução de defeitos, funcionalidades e/ou carbonos sp^3 é crescente na sequência da modificação química do material gráfitico e como era de se esperar, verifica-se significativo aumento da relação ID/IG. Este resultado é compatível com a análise de XPS, pelo qual verificou-se que a relação atômica de carbono sp^2/sp^3 é diminuída com o processo de oxidação química. Como ocorre com amostras de NTC, se grupos funcionais retiradores de elétrons forem introduzidos nas paredes gráficas, ocorre o fenômeno de transferência de carga provocando um encurtamento das ligações C-C do plano gráfitico, dessa maneira, os modos vibracionais dessas ligações são deslocados para maiores números de onda no espectro Raman [KUHLMANN, *et al.*; 1998]. Em relação ao GE é observado um significativo deslocamento para maiores números de onda ($\sim 11\text{cm}^{-1}$) para as amostras de GO e GO-TEPA que é o indício da introdução de grupos funcionais retiradores de elétrons, tais como, carboxila e amida [BASIRJAFARI *et al.*; 2012].

Ferrari e colaboradores propuseram que a forma da banda G' pode ser usada para determinar o número de camadas presentes em uma amostra gráfica [FERRARI *et al*, 2006]. No caso estudado, somente a amostra de GE apresentou uma banda G' mais intensa e este fenômeno está vinculado à modificação química da superfície do grafite, levando ao desaparecimento ou modificação dos modos vibracionais já existentes [GRAF *et al*, 2007]. Empírica e teoricamente, a posição da banda G (ω_G) foi correlacionada com o número de camadas gráficas presente na amostra (n) de acordo com a eq. (34) [HUI *et al.*; 2009]; [WANG *et al.*; 2009]. O número estimado pela eq. (34) de camadas gráficas para as amostras de GO e GO-TEPA está entre 1-3, este resultado corrobora os valores obtidos por AFM para essas amostras.

$$\omega_G = 1581.6 + \frac{11}{1 + n^{1.6}} \quad (34)$$

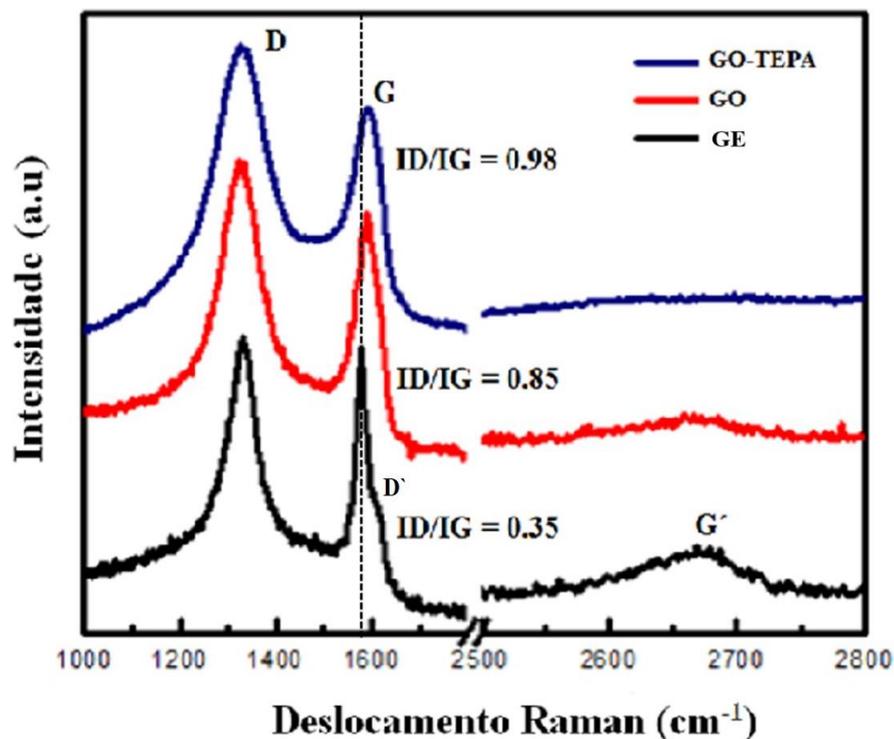


Figura-28 Espectro Raman para amostras de GE, GO e GO-TEPA obtidos em 514,5 nm.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.3.1 ESTUDO ATRAVÉS DE IMAGENS DE MEV

A FIG.29 mostra imagens de MEV de superfícies crio-fraturadas do epóxi puro (FIG.29a-c) e dos compósitos contendo 0.5% em massa de GO (FIG.29d-f) e GO-TEPA (FIG.29g-i). Em geral, o epóxi puro reticulado apresenta uma superfície fraturada lisa, podendo conter ou não linhas contínuas nas regiões de trincas ou fraturas, revelando sua natureza típica de materiais frágeis e de baixa resistência à propagação de fraturas [TANG *et al*, 2013]. Os compósitos apresentaram regiões com grande quantidade de rugosidade em relação ao epóxi puro. O aspecto rugoso generalizado está associado ao fato das nanocargas carbônicas estarem bem distribuídas no seio da matriz polimérica, alterando consideravelmente sua morfologia. Em particular, no caso dos compósitos contendo GO-TEPA parece existir uma forte adesão entre as nanocargas e o polímero (maior ductibilidade), pois, observa-se que a estrutura polimérica não foi tão danificada (não apresentou *pull-out*) [TANG *et al*, 2013], em relação ao compósito contendo GO (destacado pelas setas brancas nas FIG.29f e FIG.29i).

A diferença morfológica na região de fratura entre os compósitos de GO e GO-TEPA é bastante nítida, evidenciando o fato de que nanofolhas de GO-TEPA minimizaram a propagação de trincas ao longo da matriz polimérica. Essa situação é uma boa evidência de que as nanofolhas de GO-TEPA podem efetivamente funcionar como um reforço mecânico, desencorajando processos que podem levar o material à fratura [NAEBE *et al.*; 2014]; [YANG *et al.*; 2013].

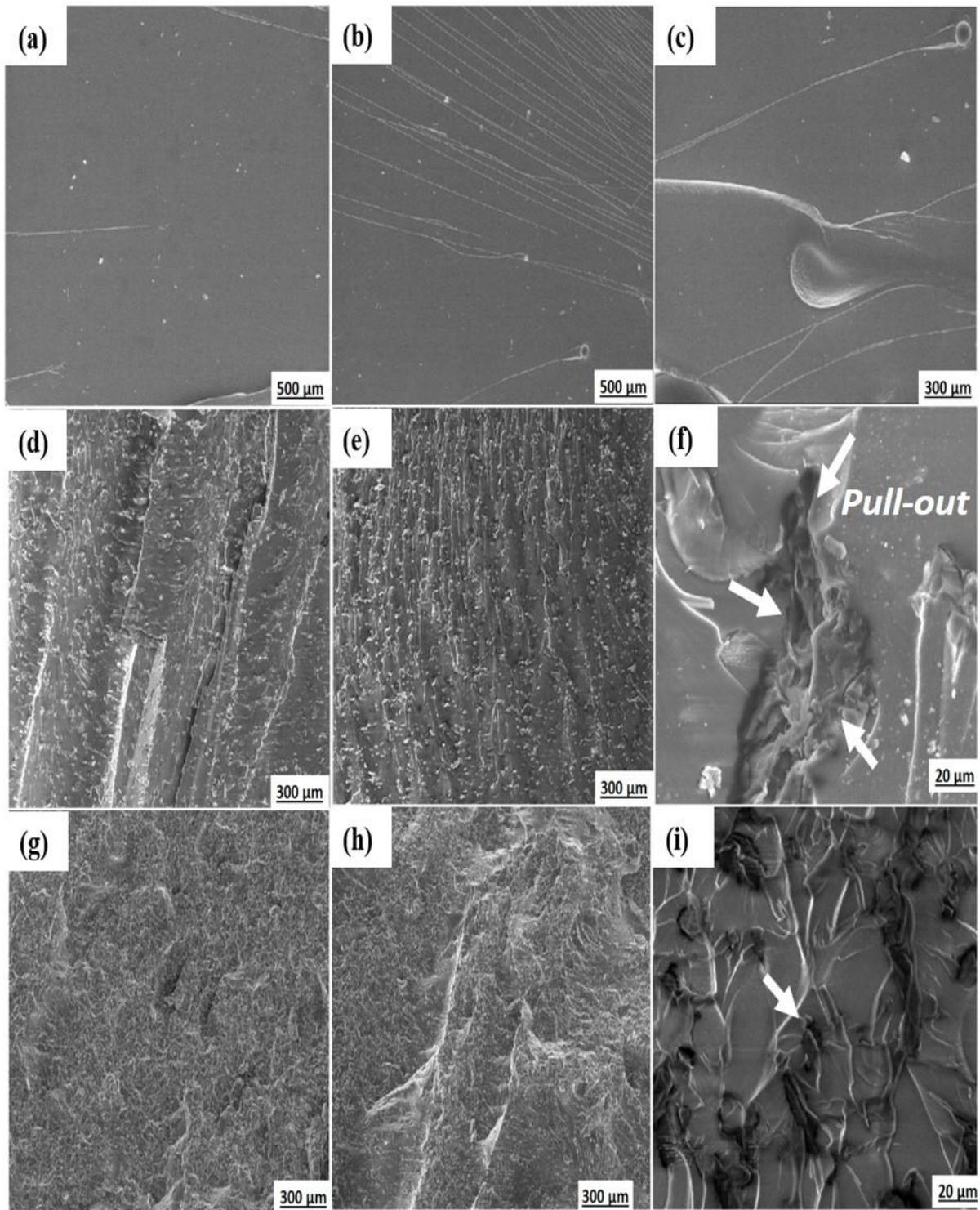


Figura-29 Micrografias MEV para criofraturas de amostras do epóxi puro (a-c). Em (d-f) imagens do compósito contendo 0,5% em massa de GO. Em (g-i) imagens do compósito contendo 0,5% em massa de GO-TEPA.

4.3.2 ESTUDOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) E ESPECTROSCOPIA RAMAN DO EPÓXI PURO E COMPÓSITOS

Espectros de FTIR na região de interesse para o epóxi puro e os compósitos contendo GO e GO-TEPA (contendo 0,1% e 0,3% em massa) podem ser verificados na FIG.30a. Nesses espectros pode ser observada uma banda em $\sim 824\text{ cm}^{-1}$ típica do estiramento simétrico da ligação C-H verificado em anéis benzênicos 1,4 dissustituído e em $\sim 1032\text{ cm}^{-1}$ é observada uma banda associada ao estiramento da ligação C-O-C característica de grupos éteres [ANDRADE *et al.*;2013]. Outra banda observada em 1181 cm^{-1} é relatada como sendo da deformação de grupos dimetil-geminados presentes na molécula de bisfenol A. Em 1242 cm^{-1} e 1295 cm^{-1} verificam-se bandas características do estiramento da ligação C-C e C-O, respectivamente, também característicos de grupos éteres. É observada também em $\sim 1459\text{ cm}^{-1}$ uma banda típica do estiramento simétrico da ligação C-C de grupos metilênicos presentes na molécula de DGEBA [CHIKE *et al.*; 1993]. Em 1511 cm^{-1} e 1607 cm^{-1} são observadas bandas características respectivamente aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C=C de anéis benzênicos, presentes no monômero [CHOI *et al.*;2003]. Outra importante banda é observada em $\sim 1663\text{ cm}^{-1}$, que está associada ao estiramento simétrico da ligação N-H presentes em grupos aminas [ANDRADE *et al.*; 2013]; [CHIKE *et al.*;1993].

A FIG.30.b mostra o espectro Raman para os mesmos sistemas estudados por FTIR apenas para a amostra contendo 0,1% em massa de GO e GO-TEPA. Para o epóxi puro, a presença do anel benzênico pode ser observada pela banda em 1611 cm^{-1} , que é característica do estiramento simétrico da ligação C=C presente em anéis benzênicos que é confirmada com uma banda em 824 cm^{-1} [ANDRADE *et al.*;2013]. É interessante notar que a banda observada em 1611 cm^{-1} alarga-se para o compósito devido ao fato desta banda estar na região da banda G do grafeno [MALARD L.M. *et al.*; 2009]; [DRESSELHAUS *et al.*; 2010], conforme observado para as amostras de GO e GO-TEPA. A banda em 824 cm^{-1} aparece pouco intensa para os compósitos contendo GO e GO-TEPA. É esperado para um espectro Raman do epóxi (DGEBA) não reticulado, uma banda intensa em 917 cm^{-1} que é característica da deformação assimétrica da ligação C-O em grupos oxiranos. No entanto, o processo de cura da resina é caracterizado pela supressão ou desaparecimento completo dessa banda devido ao fato da abertura desse anel na formação das ligações cruzadas [ANDRADE *et al.*;2013].

Em 1114 cm^{-1} é observada uma banda intensa característica do estiramento da ligação C-H de anéis benzênicos no epóxi, no entanto essa aparece pouco intensa nos compósitos [ANDRADE *et al.*; 2013]. Em 1187 cm^{-1} pode ser vista uma banda associada à deformação da ligação C-C de grupos metilênicos presentes no monômero que é confirmado em 1465 cm^{-1} característico da deformação da ligação C-H pertencente a estes grupos [TOGNANA *et al.*; 2014]; [XUE *et al.*; 2012]; [CHIKE *et al.*; 1993]; [CHOI *et al.*; 2003]; [KIM *et al.*; 2012]. Em 1233 cm^{-1} observa-se uma banda característica do estiramento da ligação C-O de álcool encontrado na molécula do monômero e em 1301 cm^{-1} , o estiramento da ligação C-O presente em grupos éteres [ANDRADE *et al.*; 2013]. Observou-se também para os compósitos uma banda larga em $\sim 1295\text{ cm}^{-1}$ que é característica da desordem estrutural do grafeno (banda D), conforme observado nos espectros Raman das amostras de GO e GO-TEPA.

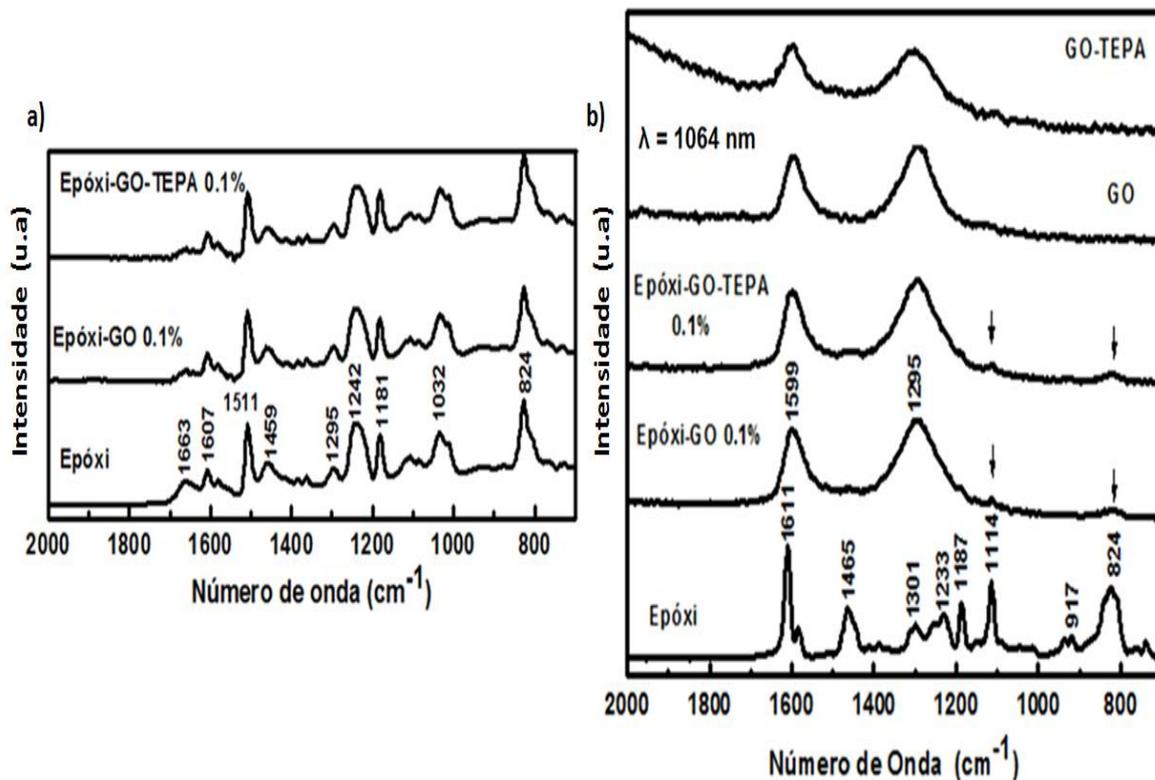


Figura-30 Espectros de FTIR (a) e Raman obtidos em 1064 nm (b) do epóxi DER 331 curado com TETA e dos compósitos contendo nanofolhas de GO e GO-TEPA. (Para uma apresentação concisa foram colocados apenas os espectros dos compósitos contendo 0,1% em massa de GO e GO-TEPA. Vale ressaltar, no entanto, que uma análise bem detalhada para as demais composições foi realizada, não tendo sido observadas mudanças espectrais significativas tanto de FTIR, quanto de Raman que fossem relevantes para este estudo.)

4.3.3 ESTUDO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Curvas representativas de DSC para a o epóxi puro e para os compósitos contendo diferentes concentrações de GO e GO-TEPA na segunda varredura de aquecimento são mostradas na FIG.31(a,b). A T_g foi determinada a partir dos pontos médios das regiões de transição vítrea correspondentes e os resultados estão listados na Tabela 4. Para a obtenção de resultados mais significativos, a T_g relatada é a média de três medidas para cada amostra. Os valores de T_g apresentam desvios padrões menores que $\pm 1^\circ\text{C}$. Aumentos dos valores de T_g , para todos os sistemas avaliados foram observados e estes foram proporcionais à concentração em massa das nanocargas. Entretanto, o sistema contendo 0,5% em massa de GO-TEPA apresentou um aumento significativo de 19°C . Tang e colaboradores obtiveram aumentos de T_g de até 11°C para compósitos contendo 0.2% em massa de óxido de grafeno reduzido em epóxi [TANG *et al*, 2013].

Geralmente, o aumento da temperatura de transição vítrea em sistemas epoxídicos está associado à restrição da mobilidade de suas cadeias poliméricas devido ao seu alto grau de reticulação e redução do seu volume livre [KIM *et al.*; 2012]. Dentre os fatores que podem afetar o valor da T_g para compósitos a base de epóxi/NMC estão: o grau de dispersão da nanocarga; tamanho, orientação e espaço entre as nanopartículas; condições de cura, sendo que todos esses parâmetros têm influência no número de ligações cruzadas formadas [YASMIN *et al*, 2004]; [PUTZ *et al* 2008]. Nas condições aqui estudadas pode-se afirmar que o processo de reticulação não foi prejudicado pela adição dos grafenos modificados, ou seja, não foram geradas cadeias do polímero com extremidades livres como observados por outros autores [PUTZ *et al* 2008]. Bem ao contrário, é possível que os grupos oxigenados e amídicos introduzidos na superfície do grafeno tenham servido de pontos de ancoragem química para cadeias poliméricas, impactando assim a mobilidade das mesmas e elevando a temperatura de transição vítrea.

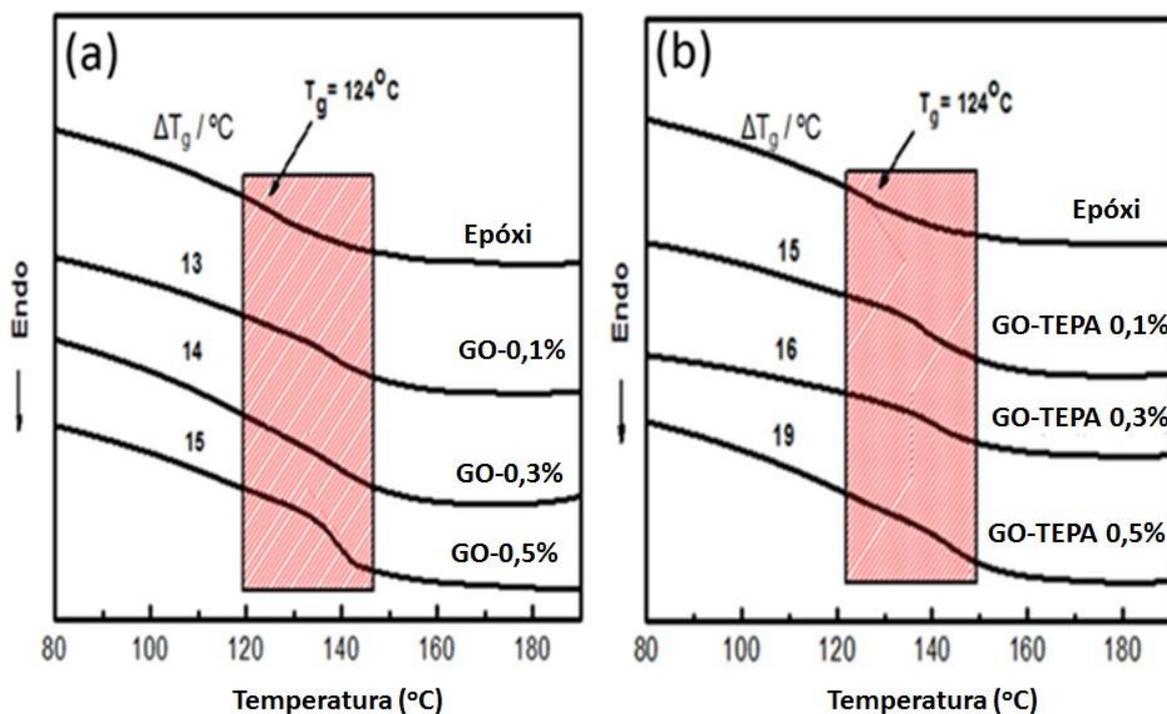


Figura-31 Curvas representativas de DSC para: (a) epóxi puro e compósitos com GO, (b) epóxi puro compósitos com GO-TEPA em diferentes concentrações.

Tabela-4 Valores médios de T_g para o epóxi puro e compósitos produzidos com GO e GO-TEPA.

Amostra	% m/m	T_g	$\Delta T / ^\circ\text{C}$
Epóxi	0.0	$124,2 \pm 0,3$	-
GO	0.1	$137,1 \pm 0,4$	+13
	0.3	$138,3 \pm 0,2$	+14
	0.5	$139,4 \pm 0,3$	+15
GO-TEPA	0.1	$138,9 \pm 0,5$	+15
	0.3	$140,4 \pm 0,1$	+16
	0.5	$143,4 \pm 0,4$	+19

4.3.4 ESTUDO POR ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A variação do módulo de armazenamento (E'), do módulo de perda (E'') e $Tan \delta$ em função da temperatura para o epóxi puro e para os compósitos produzidos é mostrada na FIG.32(a-f). Observa-se que os valores de E' para todos os compósitos são maiores do que para o epóxi em toda faixa de temperatura estudada. Observa-se também que o epóxi puro apresenta maior módulo de perda em grande faixa de temperatura do que os compósitos até atingirem a temperatura de transição vítrea. Para todos os compósitos produzidos observou-se aumentos de T_g em relação ao epóxi puro, entretanto, o aumento mais significativo foi para a amostra contendo 0,5 % em massa de GO-TEPA. Os valores de T_g obtidos por DMA são similares aos obtidos pela análise de DSC, considerando as características de cada técnica.

O aumento de E' e T_g dos compósitos a base de GO-TEPA/epóxi está possivelmente associado à formação de dispersões homogêneas e a boa adesão dessas nanocargas à matriz, uma vez que ocorre uma eficiente restrição da mobilidade das cadeias poliméricas [KUILA *et al.*; 2012]. Resultados semelhantes foram obtidos por Martin-Gallego e colaboradores ao prepararem compósitos baseados em 1% em massa de GO em epóxi curado por UV; estes obtiveram por DMA aumentos de até 20°C na T_g [MARTIN-GALLEGO *et al.*; 2012]. A importância das nanocargas amino-funcionalizadas foram estudadas por Kuila *et al.* que observaram através de DMA ganhos significativos em E' e aumentos de até 22°C na T_g para em compósitos contendo 8% em massa de GO-ODA (octadecilamina) em copolímeros de poli(acetato de vinila) [Kuila *et al.*; 2012].

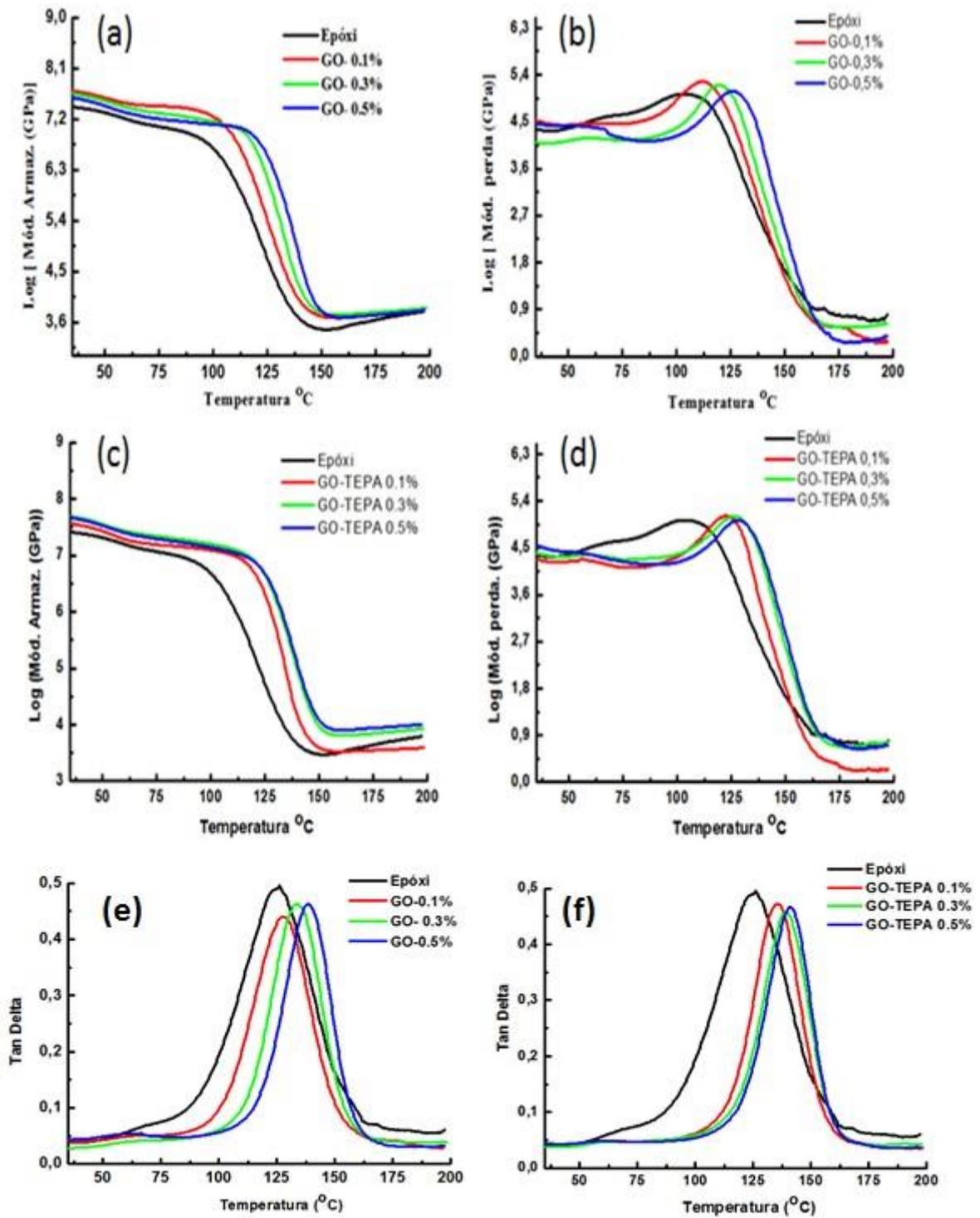


Figura-32 Módulo de armazenamento (a, c), de perda (b,d) e Tan δ (e, f) para as amostras de epóxi e compósitos contendo diferentes porcentagens em massa de GO e GO-TEPA.

4.3.5 ESTUDO POR NANOINDENTAÇÃO

Como discutido no capítulo de introdução, através da nanoindentação obtém-se o módulo de Young (E), que representa o comportamento elástico do material, determinado através da inclinação da curva tensão-deformação durante o processo de descarregamento. Obtém-se também o valor da dureza (H), que determina o comportamento plástico do material e pode ser calculado através da tensão aplicada dividida pela área projetada da indentação no material [CHATTERJEE *et al.*; 2012]; [FERENCZ *et al.*; 2012]. Na FIG.33(a) mostra-se a imagem de AFM da indentação produzida para o compósito contendo GO 0,5% em massa, a fim de ilustrar a marca deixada. As curvas típicas de tensão-deformação para o epóxi e compósitos contendo GO e GO-TEPA são mostrados na FIG. 33(b,c). Os resultados de E e H podem ser melhor visualizados no gráfico de barras da FIG.34 e os valores numéricos médios de E e H são mostrados na tabela 5, contendo desvios de $\pm 0,2$ GPa para o módulo e $\pm 0,03$ GPa para a dureza.

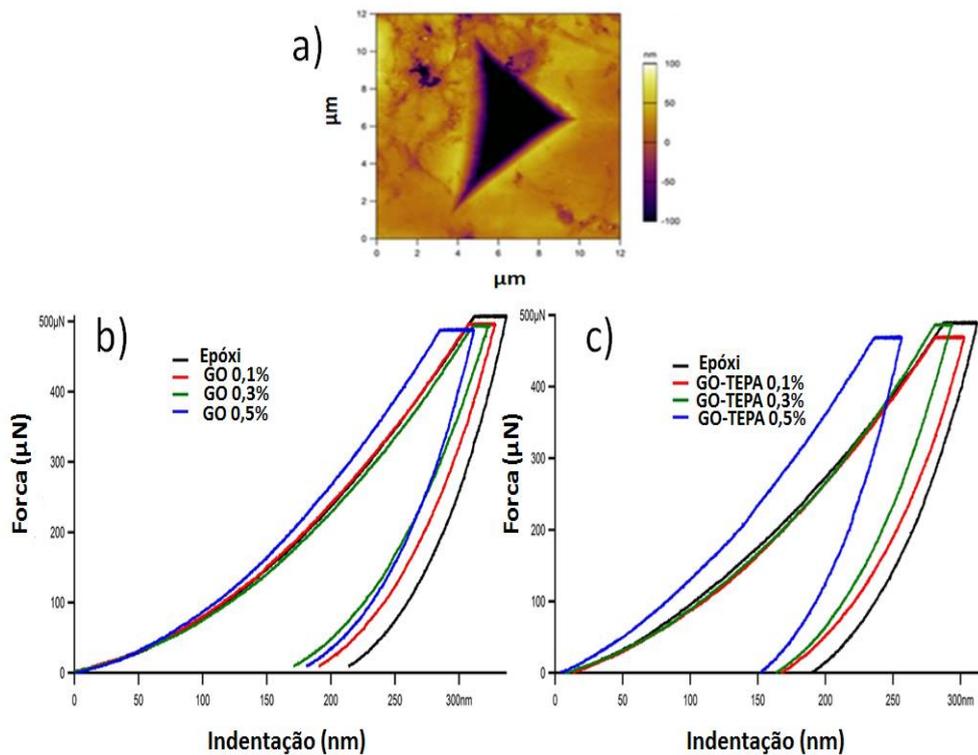


Figura-33 Imagem de AFM da amostra do compósito contendo GO 0,5% em massa (a). Curvas médias típicas de nanoindentação (b,c) para as amostras de epóxi, e compósitos contendo GO e GO-TEPA respectivamente, para força máxima de até 500 μN em diferentes concentrações.

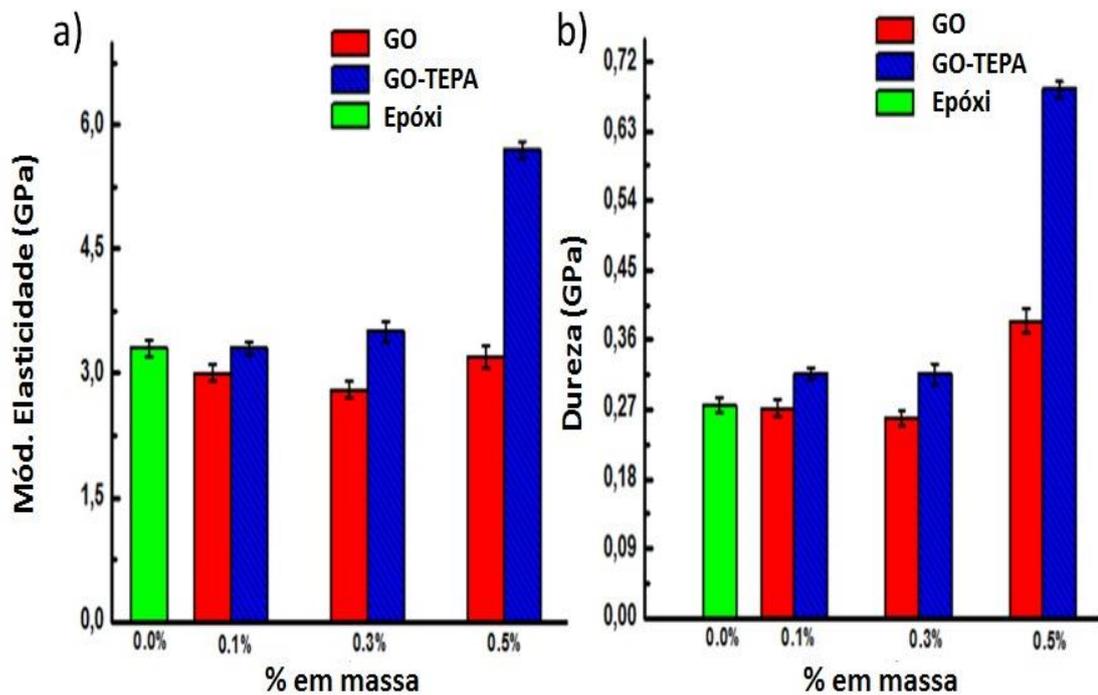


Figura-34 Gráfico de barras para os valores de E e H do epóxi puro e para os compósitos com diferentes concentrações em massa.

Os valores de E e H para o epóxi puro neste estudo são de $(3,3 \pm 0,1)$ GPa e $(0,28 \pm 0,02)$ GPa, respectivamente, e estão de acordo aos resultados obtidos por Kuzhir *et al.*; para o sistema EPICOTE TM Resina 828 baseado em epícloridrina e bisfenol A curado com TETA [KUZHIR *et al.*; 2013]. Pode-se observar que o compósito contendo 0,5% em massa de GO obteve um aumento de H de 36%, em relação ao epóxi puro. Para o compósito contendo 0,5% em massa de GO-TEPA, aumentos significativos de 72% de E e 143% de H quando comparado com o epóxi puro foram obtidos. Kuzhir *et al.*; observou um aumento de 17,5% no módulo de Young para compósitos contendo 1,5% em massa de GE em epóxi [KUZHIR *et al.*; 2013]. Significantes aumentos de E e H também foram observados por Chatterjee *et al.*, através de nanoindentação para compósitos contendo 1,5% em massa de GO funcionalizadas com dodecilamina (GO-DDA) em epóxi [CHATTERJEE, *et al.*; 2012]. A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros (h_{res}/h_{max}) , que é a razão entre a profundidade residual ou final (h_{res}) e a profundidade máxima (h_{max}) observada no processo de nanoindentação. Essa razão tem valores entre 0 para um material com comportamento 100% elástico e 1 para um material que tem um comportamento 100% plástico [LOPES *et al.*;2014]. Observou-se que a adição de nanofolhas de GO e GO-TEPA fez com que os compósitos apresentassem um comportamento

mais elástico do que o epóxi puro, e essa tendência está em acordo com os resultados obtidos por DMA.

4.3.6 ESTUDO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A FIG.35 mostra os valores de condutividade térmica (k) e seu aumento percentual (η) para as amostras de epóxi e compósitos contendo 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa de GO e GO-TEPA medidos à 30°C. O valor da condutividade térmica do epóxi (DGEBA/TETA) encontrado foi de $(0,35 \pm 0,01)$ W/m.K, bastante próximo aos valores observados por outros autores [Shahil *et al.*; 2012] e [Chatterjee *et al.*; 2012] para o mesmo tipo de sistema. Foi observada uma pequena diminuição da condutividade térmica para ambos os compósitos contendo 0,1% em massa e este fato pode estar associado à insuficiente quantidade de carga que não levou ao processo de percolação do sistema polimérico. Os melhores resultados de condutividade térmica observados foram para as amostras contendo 0,5% em massa de GO e GO-TEPA com aumentos significativos de 70% e 103%, respectivamente, em relação ao polímero puro. Conforme observado pelas imagens de MEV (FIG.29), a superfície do GO modificada com TEPA levou a uma melhor dispersabilidade e adesão do aditivo à matriz. Aumentos de até 32% na condutividade térmica foram observados por Chatterjee e colaboradores usando 2% em massa de GO funcionalizado com dodecilamina, quando comparado com o epóxi puro [CHATTERJEE S. *et al.*; 2012]. Kim *et al.*, obtiveram aumento de quase 100% da condutividade térmica ao produzir compósitos contendo 3% em massa de GO em epóxi. Im e colaboradores investigaram o efeito da adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em compósitos híbridos contendo epóxi/GO. Foi observado por eles um efeito sinérgico ao se adicionar 0,36% em massa de MWCNT na mistura de epóxi/GO levando a um aumento de 140% na condutividade térmica em relação aos compósitos contendo apenas GO/epóxi [IM H. *et al.*; 2012]. Uma vez que a propagação eficiente de calor no grafeno é principalmente devido à presença de fônons acústicos [CHATTERJEE *et al.*; 2012], uma dispersão homogênea de GO-TEPA na matriz de polimérica contribuiu eficientemente para o aumento da condutividade térmica deste material. Os valores médios experimentais da condutividade térmica são mostrados na tab.5.

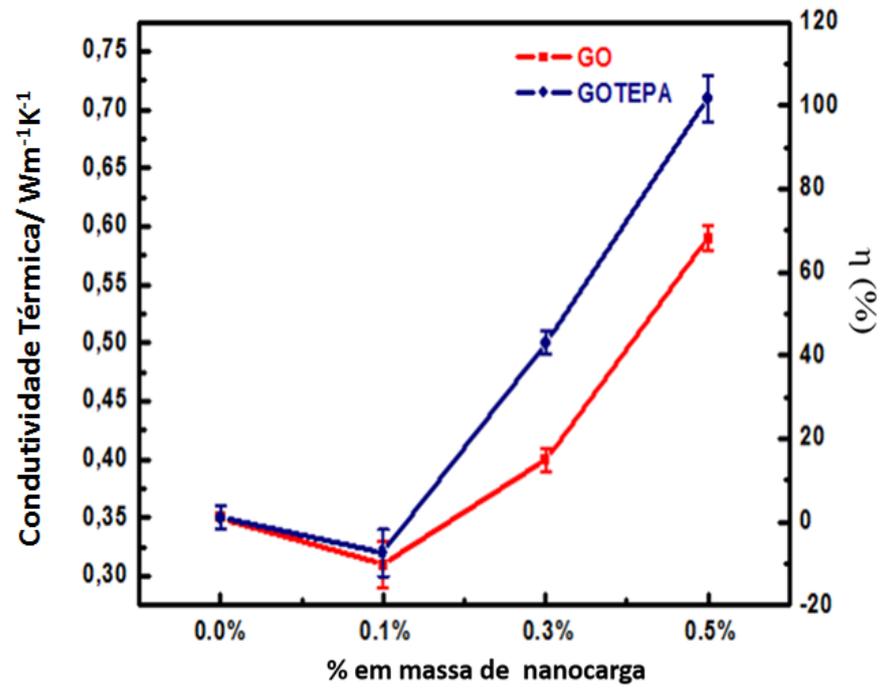


Figura-35 Condutividade térmica e aumento percentual (η (%)) para o epóxi e compósitos contendo 0,1%, 0,3% e 0,5% em massa de GO e GO-TEPA.

Tabela-5 Valores médios do módulo de elasticidade (E), dureza (H) e relação $h_{res}/h_{máx}$ obtidos por nanoindentação. Valores médios da condutividade térmica (k), temperatura de transição vítrea (T_g) para o epóxi puro e compósitos produzidos com GO e GO-TEPA com diferentes % em massa.

Amostra	% em massa	E (GPa)	H (GPa)	$^b h_{res}/^a h_{máx}$	k (W/m.K)	T_g (°C) (DSC)
Epóxi	-	(3,3±0,1)	(0,28±0,02)	0,81	(0,35±0,01)	(124,2±0,3)
GO	0,1	(3,0±0,2)	(0,27±0,02)	0,79	(0,31±0,02)	(137,1±0,4)
	0,3	(2,8±0,1)	(0,26±0,01)	0,78	(0,40±0,01)	(138,3±0,2)
	0,5	(3,2±0,2)	(0,38±0,03)	0,74	(0,59±0,01)	(139,4±0,3)
GO-TEPA	0,1	(3,3±0,1)	(0,33±0,01)	0,77	(0,32±0,02)	(139,0±0,5)
	0,3	(3,5±0,2)	(0,31±0,02)	0,78	(0,50±0,01)	(140,0±0,1)
	0,5	(5,7±0,1)	(0,68±0,02)	0,72	(0,71±0,02)	(143,4±0,4)

^a $h_{máx}$ = profundidade máxima de carregamento; ^b h_{res} = profundidade residual observada na amostra.

Os resultados obtidos indicam que a condutividade térmica foi diretamente afetada pela adição de GO-TEPA na matriz epóxi, mostrando que a superfície modificada das nanofolhas do GO desempenhou um papel importante na inibição da agregação dessas nanoestruturas, facilitando, assim, o processo de dispersão do aditivo na matriz epoxídica.

4.3.7. ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS OBTIDOS

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas nanofolhas de GO amino-funcionalizadas com TEPA (GO-TEPA) e compósitos a base de GO/epóxi e GO-TEPA/epóxi, que foram produzidos utilizando-se TETA como agente de cura. Três composições de compósitos com 0,1, 0,3 e 0,5 % em massa de nanocargas em epóxi foram investigadas para cada sistema.

As imagens de AFM das nanofolhas de GO e GO-TEPA mostraram a presença de ~1-3 camadas gráficas e este resultado pôde ser confirmado com cálculos a partir do ajuste da banda G dos espectros Raman obtidos. Entretanto, a presença de dobras e/ou sobreposições também foram observadas com diferentes contrastes de fases para estas amostras. Evidências quantitativas de que as nanofolhas de GO foram eficientemente funcionalizadas foram obtidas por termogravimetria, que mostrou uma taxa máxima de perda de massa em 320°C (28%) para a amostra de GO-TEPA; diferentemente do observado para o GO que teve perda de massa em 224°C (34%) relativa à presença de grupos funcionais oxigenados.

A funcionalização covalente de grupos amídicos nas nanofolhas de GO-TEPA pôde ser confirmada pelos resultados de XPS, que mostraram os picos entre 396,0 - 406,0 eV, atribuídos à presença de grupos aminas e amidas. Esses resultados foram confirmados por espectroscopia Raman que indicou um desvio de ~11 cm⁻¹ para valores maiores do número de onda, indicando a presença de grupos funcionais retiradores de elétrons da superfície gráfica.

Através das técnicas de FTIR, ¹³C-RMN, ¹H-RMN, foi possível avaliar qualitativamente a estrutura química e identificar os principais grupos funcionais presentes na resina epóxi e no agente de cura. Foi verificado que a amostra comercial (DEH-24) baseada em TETA, contém uma mistura de etilenoaminas polifuncionais formadas por cadeias lineares, ramificadas e cíclicas, que afetam diretamente a estequiometria da reação entre a resina e o endurecedor. Das várias formulações e condições de cura estudadas, a que apresentou maior temperatura de transição vítrea foi a de Phr 14,8. Por este conjunto de fatores, esta formulação foi adotada para a produção dos nanocompósitos.

As imagens de MEV obtidas das dispersões contendo nanofolhas de GO e GO-TEPA apresentaram um aspecto mais rugoso em relação a superfície lisa do epóxi e esse fato está relacionado a boa distribuição das nanocargas carbônicas na matriz polimérica, alterando consideravelmente sua morfologia inicial.

Medidas de nanoindentação revelaram ganhos em propriedades mecânicas na maioria dos compósitos produzidos, e os melhores resultados foram os aumentos de 73% do módulo de elasticidade e 140% da dureza no compósito contendo 0,5% m/m de GO-TEPA em relação ao epóxi puro. A produção de uma dispersão homogênea de epóxi/GO-TEPA contribuiu para o aumento da estabilidade termomecânica desse compósito a qual foi evidenciada por DMA e DSC, pois aumentos no E' e de T_g (~ 20 °C) foram alcançados. Aumentos significativos de 70% e 103% na condutividade térmica em relação ao epóxi puro foram obtidos para as amostras contendo 0,5% em massa de GO e GO-TEPA, respectivamente, confirmando o bom desempenho térmico dos compósitos produzidos com nanofolhas de grafeno modificadas.

A FIG.36a apresenta uma visão comparativa dos resultados obtidos para o sistema que apresentou melhor desempenho nesta pesquisa, ou seja o sistema com GO-TEPA. Pode-se observar que em todos os casos (módulo, dureza, condutividade térmica e T_g) o maior valor foi obtido para a concentração mais elevada estudada, ou seja, 0,5 %. Portanto, deve-se colocar a questão se o estudo não foi limitado pela escolha de faixa de composição e se compósitos mais concentrados poderiam evidenciar ganhos superiores em propriedades. A fim de justificar a escolha de faixa de composição, deve-se ressaltar que no trabalho realizado na primeira etapa deste doutoramento foi explorada uma faixa de composição mais extensa com compósitos preparados com 0,5, 1,0 e 3,0 % em massa de GO-TETA [RIBEIRO *et al.*; 2013].

Naquela etapa ficou bastante claro que o limite de 1,0% em nanocarga era o que mostrava um máximo em ganhos de propriedades e com 3% de GO-TETA observava-se maior agregação e deterioração, por exemplo de T_g FIG.36B.

Dois outros aspectos devem ser considerados para justificar a limitação em faixa de composição até 0,5 % em massa:

- As amostras de GO-TETA, ou TEPA, são na atualidade produzidas através de processos em pequena escala e dificuldades experimentais de obtenção e caracterização ainda se colocam. O assunto é de fato objeto de pesquisa intensa na comunidade internacional e necessita avanços, portanto, estas dificuldades motivam o uso de pequenas concentrações de nanofolhas de grafeno nos compósitos. Além disso, a exploração da estrutura nanométrica suporta a hipótese de que baixas concentrações devem levar a impactos significativos em propriedades que dependem da área superficial ou interfacial (nanocarga/polímero).

- O aumento contínuo de dureza com a adição de GO-TETA observado no sistema estudado até 3 % de nanocarga – FIG.36B indica que a adição deve ser limitada [RIBEIRO H. *et al.*; 2013]. O material epóxi é conhecido por ser rígido e quebradiço, aumentos isolados de dureza não são o foco de interesse da pesquisa. O desejável é a combinação de rigidez e tenacidade. Portanto, a exploração em maior detalhe da faixa de baixa composição (até 0,5 %) é justificável.

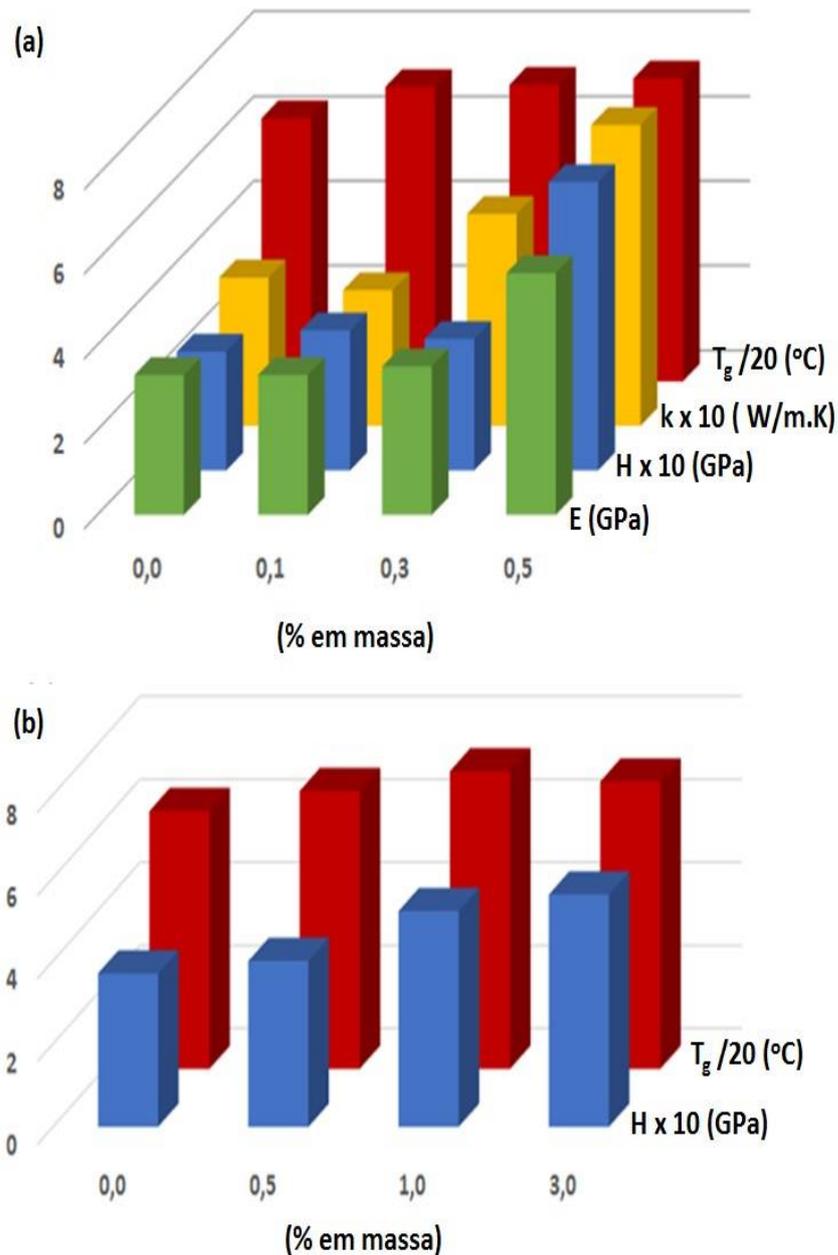


Figura-36 Visão comparativa dos resultados obtidos para o sistema GO-TEPA (a) e para o sistema GO-TETA (b) em compósitos a base de epóxi.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho contribuiu com o estudo de uma rota de síntese de nanofolhas de GO amino-funcionalizadas baseada em reação assistida por microondas, que pode ser considerada rápida, compacta e de baixo impacto ambiental em relação às outras metodologias usualmente empregadas. Uma vez que a dispersabilidade do grafeno em matrizes poliméricas é um grande problema, as nanofolhas de grafeno modificadas produzidas foram eficientemente incorporadas à matriz epóxi e dispersões homogêneas foram obtidas.

O sinergismo observado nas propriedades físico-químicas dos compósitos contendo GO-TEPA, como aumento de T_g , módulo elástico, dureza e condutividade térmica em relação ao epóxi puro, pode ser considerado como uma consequência do grau e extensão da funcionalização covalente das nanofolhas de GO com a molécula de TEPA, que por sua vez gerou uma interface mais reativa com o sistema epóxi. Dessa maneira, ganhos simultâneos nas propriedades térmicas e mecânicas foram alcançados para estes compósitos, mostrando um comportamento multifuncional para as mais diversas aplicações em setores da indústria que requerem materiais de alto desempenho e performance nestas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ALLEN M.J, Tung V.C, Kaner R.B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*. 110 (2010) 132-45.
- ALMEIDA C.M.S. Caracterização de defeitos mecânicos produzidos por nanoindentação no InP. Tese de doutorado (2009) PUC-RJ.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-638-02**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. International, West Conshohocken, PA, (2002).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-1269-05**, Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry. International, West Conshohocken, PA, (2011).
- AN J.E, Jeon G.W, Jeong Y.G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. *Fibers Polym.* 13(4) (2012) 507-514.
- ANDRADE J.E, Machado R, Macêdo M.A, Guilherme F, Cunha C, AFM and XRD Characterization of Silver Nanoparticles Films Deposited on the Surface of DGEBA Epoxy Resin by Ion Sputtering. *Polímeros* 23 (2013) 19-23.
- BACHILO B, Strano M.S, Kittrell C, Hauge R.H, Smalley R.E, Weisman R.B. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 298 (2002) 2361-2366.
- BALANDIN A.A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters* 8 (2008) 902-7.
- BASIRJAFARI S, Malekfar R, Khadem S.E. Low loading of carbon nanotubes to enhance acoustical properties of poly(ether)urethane foams. *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 104312.
- BIERCUK M.J, Llaguno M.C, Radosavljevic M, Hyun J.K, Johnson A.T, Fischer J.E. Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*. 80 (2002) 2767.
- BOEHM H.P, Clauss A, Fischer G, Hofmann U. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. *Proceedings of the fifth conference on carbon* 73 (1962).
- BOLOTIN K.I, Sikes K.J, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J. *et al.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 146 (2008) 351-355.
- BORA C, Gogoi P, Baglari S, Dolui S.K. Preparation of polyester resin/graphene oxide nanocomposite with improved mechanical strength. *J. Appl. Polym. Sci.* 129(6) (2013) 3432-3438.
- BORGES R.S, Ribeiro H, Lavall R.L, Silva G.G. Temperature stable supercapacitors based on ionic liquid and mixed functionalized carbon nanomaterials. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 16 (2012) 3573-3580.

- BOURLINOS A.B, Gournis D, Petridis D, Szabo T, Szeri A, Dekany I. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* 19 (2003) 6050-5.
- BRAHMADEO D, Eisenbraun E.J. *Journal of Chemical Education* 71 (4) (1994) 290-294.
- BRENES R.F.V. Produção e caracterização de recobrimentos de carbono amorfo modificado com silício sobre substratos de aço Aisi 4340. Dissertação de mestrado (2009) UFRJ.
- BUENO, J. C. Estudo das propriedades mecânicas em ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma utilizando a técnica de nanoindentação, III Encontro de Jovens Pesquisadores no IFGW (2002) UNICAMP, Campinas-SP.
- CALLISTER, William D, Jr. Ciências e engenharia de materiais: uma introdução. 8ª Edição, Editora LTC: Rio de Janeiro (2013).
- CANEVAROLO S.V, Técnicas de caracterização de polímeros. Canevarolo, S.V. ed. Artliber Ed. Ltda: São Paulo (2004).
- CASSU S.N, Felisberti M.I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Quim. Nova* 28(2) (2005) 255-263.
- CHATTERJEE S, Wang J.W, Kuo W.S, Tai N.H, Salzmann C, Li W.L, Hollertz R, Nuesch F.A, Chu B.T.T. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chem. Phys. Lett.* 531 (2012) 6-10.
- CHEN G, Wu D, Weng W, Wu C. Exfoliation of graphite flakes and its nanocomposites. *Carbon* 41 (2003) 619-21.
- CHIKE K.E, Myrick M.L, Lyon R.E, Angel S.M. Raman and Infrared studies of an epoxy resin. *Appl. Spectrosc.* 47 (1993) 10.
- CHOI J, Harcup J, Yee A.F, Zhu Q, Laine R.M. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11420-30.
- CHOI J, Yee A.F, Laine R.M. Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes Epoxy resins of Octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxy) Silsesquioxane. *Macromolecules* (2003) 5666-5682.
- CHUA C.K, Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews.* 43 (2014) 291-312.
- DEBELAK B, Lafdi K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. *Carbon* 45 (2007) 1727-1734

- DELOR-JESTIN F, Drouin D, Cheval P.Y, Lacoste J. Thermal and photochemical ageing of epoxy resin: Influence of curing agents. *Polymer Degradation and Stability* (2006) 91(6) 1247-1255
- DIKIN A.K, Stankovich S, Zimney E.J, Piner R.D, Dommett G.H.B, Evmenenko G. *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* (2007) 448:457–60.
- DINADAYALANE T.C, Leszczynska D, Leszczynski J. Graphene: Properties, biomedical applications and toxicity. *Nanoscience & Nanotechnology* N°: 25. Towards Efficient Designing of Safe Nanomaterials: Innovative Merge of Computational Approaches and Experimental Techniques, Edition: Volume 25, Chapter: 1, Publisher: Royal Society of Chemistry (2012) 1-26.
- DRESSELHAUS M.S, Jório A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 10 (2010) 751-758.
- DREYER D.R, Park S, Bielawski C.W, Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* (2010) 39:228-40.
- FANG M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *J Mater Chem* (2009) 19:7098-105
- FERENCZ R, Sanchez J, Blümich B, Herrmann W. AFM nanoindentation to determine Young's modulus for different EPDM elastomers. *Polym. Test.* 31 (2012) 425-432.
- FERRARI A.C, Meyer J.C, Scardaci V, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S.Roth, A.K.Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Ver. Lett.* 9 (2006) 187401: 1-4.
- FUHRER M.S, Lau C.N, MacDonald A.H. Graphene: Materially Better Carbon. *MRS Bulletin* 35-4 (2010) 289-295.
- GAO W, Alemany L.B, Ci L, Ajayan P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem* 1 (2009) 403-408.
- GEIM K.A, Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nature Materials* 6 (2007) 183-191.
- GOJNY F.H, Wichmann M.H.G, Kopke U, Fiedler B, Schulte K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites enhanced stiff-ness and fracture toughness at low nanotube contents. *Compos Sci Technol* 64 (2004) 2363-71
- GONZÁLEZ F, Soares B.G, Pita V.J.R.R, J. Rieumont. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *J. Applied Polymer Science* 10 (2007) 2047-55.
- GONZÁLEZ F.G, Miguez E, Soares B.G. Caracterização do Sistema Éter Diglicídico do Bisfenol A / Poliaminas Alifáticas. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia* 15 (2005) 261-267.

- GONZÁLEZ F.G, Soares B.G. Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance, *Polymer Testing* 22 (2003) 51-56.
- GRAF D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L. Raman imaging of graphene. *Solid. State Commun.*143 (2007) 44-46.
- GREEN A, Hersam M.C. Emerging Methods for Producing Monodisperse Graphene Dispersions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 544-9.
- GULINO D, Galy J.P, Pascault J.P. Etude des prépolymères époxydes par chromatographie et ¹HNMR à 350 Mhz. *Makromol. Chem.* 184(1983) 411.
- HUANG Y.P, Woo E.M. Physical miscibility and chemical reactions between diglycidylether of bisphenol-A epoxy and poly(4-vinyl phenol). *Polymer* 43(2002), 6795-6804.
- HUI W, Yufang W, Xuewei C, Min F, Guoxiang L. Vibrational properties of graphene and graphene layers. *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) 1791-1796.
- HUMMERS W.S, Offeman R.E. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc.* 80 (1958) 1339.
- HUNG M.T, Choi O, Ju YS, Hahn H.T. Heat conduction in graphite- nanoplatelet reinforced polymer nanocomposite. *App Phy Lett.* 89 (2006).
- IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354 (1991) 6348-6358.
- PARK S, Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 4 (2009) 217-24.
- Im H, Kim J. Thermal conductivity of a graphene oxide–carbon nanotube hybrid/epoxy composite. *Carbon.* 50 (2012) 5429-5440.
- KIM J, Yim B. The effects of functionalized graphene nanosheets on the thermal and mechanical properties of epoxy composites for anisotropic conductive adhesives. *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 595-602.
- KUHLMANN U, Jantoljak H, Pfander N, Bernier P, Journet C, Thomsen C. Infrared active phonons in single walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 294(1998) 237-240.
- KUILA T, Bhadra S, Yao D, Kim N.H, Bose S, Lee J.H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science.* 35 (2010) 1350-1375.
- KUILA T, Bose S, Mishra A.K, Khanra P, Kim N.H, Lee J.H. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science* (2012)57:1061-105

- KUILA T, Khanra P, Mishra A.K, Kim N.H, Lee J.H. Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. *Polym. Test.* 31 (2012) 282-289.
- KUZHIR P, Paddubskaya A, Plyushch A, Volynets N, Maksimenko S, Macutkevicius J, Kranauskaite I, Banys J, Ivanov E, Kotsilkova R, Celzard A, *et al.* Epoxy composites filled with high surface area-carbon fillers: Optimization of electromagnetic shielding, electrical, mechanical, and thermal properties. *J. Appl. Phys.* 114 (2013): 164304
- LAU K.T, Lu M, Lam C.K, Cheung H.Y, Sheng F.L. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion *Compos. Sci. Technol.* 65(2005) 719.
- LEE C, Wei X, Kysar J.W, Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Sci. Rep.* 321 (2008) 385-388.
- LEE H & NEVILLE K, eds, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw- Hill, Inc. New York, (1982).
- LERF A, He H, Forster M, Klinowski J. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B* 102 (1998) 4477-82.
- LI Q, Guo Y, Li W, Qiu S, Zhu C, Wei X. *et al.*, Ultrahigh Thermal Conductivity of Assembled Aligned Multilayer Graphene/Epoxy Composite. *Chem. Mater.* 26 (15) (2014) 4459-4465.
- LI X, Gao H, Scrivens W, Fei D, Xu X, Sutton M. *et al.* Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites. *Nanotechnology* 15 (2004) 1416-23.
- LI X, Gao H, W. Scrivens A, Fei D, Xu X, Sutton M.A. *et al.*, Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites, *Nanotechnology.* 15 (2004) 1416-1423.
- LI X, Lau K, Yin Y. Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 2876-81.
- LIU J.Y, GUO Z. *et al.* Triethylenetetramine (TETA)-assisted synthesis, dynamic growth mechanism, and photoluminescence properties of radial single-crystalline ZnS nanowire bundles. *J Cryst Growth*, 311 (2009) 1423-1429.
- LOPES M.C, Castro V.G, Seara L. M, Diniz V.P.A, Lavall R.L, Silva G.G. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. *J. Appl. Polym. Sci.* 131(23) (2014) 41207

- MA P.C, Mo S.Y, Tang B.Z, Kim J.K, Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon* 48 (2010) 1824-1834.
- MALARD L.M, Pimenta M.A, Dresselhaus G, Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.*473 (2009) 51-87.
- MARCANO D.C, Kosynkin D.V, Berlin J.M, Sinitiskii A, Sun Z, Slesarev A. *et al.* Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ASCNano* 8 (2010) 4806-4814.
- MARTIN-GALLEGO M, Hernández M, Lorenzo V, Verdejo R, Lopez-Manchado M.A, Sangermano M. Cationic photocured epoxy nanocomposites filled with different carbon fillers. *Polymer* 53 (2012) 1831-1838.
- MARTIN-GALLEGO M, Verdejo R, Lopez-Manchado M. A. Sangermano M, Epoxy-Graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer* 52 (2011) 4664-4669.
- MCALLISTER M.J, LiO J.L, Adamson D.H, Schniepp H.C, Abdala A.A, Liu J. *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater.* 19(18),(2007) 4396-404.
- MENDES T.G.S, Crescimento de “ multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, UFMG (2011).
- MONIRUZZAMAN M, WINEY K.I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules.* 39: (2006) 5194-205.
- NAEBE M, Wang J, Amini A, Khayyam H, Hameed N, Li L.H, Chen Y, Fox B. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites. *Sci. Rep.* 4 (2014) 4375.
- NIKKESHI S, Kudo M, Masuko T. Dynamic Viscoelastic Properties and Thermal Properties of Powder-Epoxy Resin Composites. *Journal of Applied Polymer Science.* (69) (1998) 13: 2593-2598.
- NIYOGI S, Bekyarova E, Itkis M.E, McWilliams JL, Hamon M.A, Haddon R.C. Solution properties of graphite and graphene. *J Am Chem Soc* 128 (2006) 7720-1.
- NOORDEN, R The Trials of new carbono. *Nature* 469 (2011) 14-16.
- NOVOSELOV K.S, Geim K.A, Morozov S.V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S.V. *et al.*, Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (2004) 666-9.
- OKPALUGO T.I.T, Papakonstantinou P, Murphy H, MLGaughlin J, Brown N.M.D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. *Carbon* 43 (2005) 153-61.

OLIVER W.C, Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.

OLIVER W.C, PHARR G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* 19 (1) (2004) 3-20.

PAREDES J.I, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón J.M.D. Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir: ACS Journal of Surfaces and Colloids.* 24 (2008) 10560-4.

PARK M.J, Lee J.K, Lee B.S, Lee Y.W, Choi I.S, Lee S. Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazolium based ionic liquids: effect of anions on solubility. *Chem Mater* 18 (2006) 1546-51.

PASCAULT, J-P. & WILLIAMS, R.J.J. *Epoxy Polymers: New Materials and innovations.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA (2010) Weinheim, Alemanha.

PETRIE E.M. *Epoxy Adhesive Formulations.* McGraw-Hill Chemical Engineering EUA (2006).

PHAM T.A, Kumar N.A, Jeong Y.T. Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles. *Syn Met* 160 (2010) 2028-2036.

PORWAL H, Grasso S, Reece M.J. Review of graphene-ceramic matrix composites, *Advances in Applied Ceramics* 112: (2013) 443-454.

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.* 41 (18) (2008) 6752-6756.

RAMANATHAN T, Abdala A.A, Stankovich S, Dikin D.A, Alonso M.H, Piner R.D. *et al.* Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol* 3 (2008) 327-31.

RIBEIRO H, Silva W.M, Rodrigues M-TF, Neves J.C, Paniago R, Fantini C, Silva G.G. *et al.* Glass transition improvement in epoxy/graphene composites. *Journal of Materials Science.* 43(2013) 7883-7892.

SÁNCHEZ M, Rams J, Campo M, Jiménez-Suárez, A, Ureña A. Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique. *Composites Part B: Engineering.* 42 (4), (2011) 638-644.

- SCHNIEPP H.C, Li J.L, McAllister M.J, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson D.H, Aksay I. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *The journal of physical chemistry B*. 110(17) (2006) 8535-9.
- SHAHIL K.M, Baladin A.A. Multilayer nanocomposite as highly efficient thermal interface materials. *Nano Lett*. 12(2) (2012) 861-867.
- SHAHIL K.M.F, Balandin A.A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Communications*. 152 (2012) 1331-1340.
- SHAN C, Yang H, Han D, Zhang Q, Ivaska A, Niu L. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine. *Langmuir* 25 (2009) 12030-3.
- SHEN L, Wang L, Liu T, He C. Nanoindentation and Morphological Studies of Epoxy Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng*. 291 (2006) 1358-1366.
- SHEN X.J, Liu Y, Xiao H.M, Feng Q.P, Yu Z.Z, Fu S.Y, The reinforcing effect of graphene nanosheets on the cryogenic mechanical properties of epoxy resins. *Compos Sci Technol* 72(13), (2012) 1561-7.
- SHEN Y, Lua A.C. A facile method for the large-scale continuous synthesis of graphene sheets using a novel catalyst. *Scientific Reports*. 3 (2013) 3037.
- SHIU S.C, Tsai J.L. Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* (2014) 56:691-7.
- SILVA W. M, Ribeiro H, Seara L.M, Calado H.D.R, Ferlauto A.S, Paniago R.M, Silva G.G. Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *J. Braz.Chem. Soc*.23 (6) (2012) 1078-1086.
- SILVA W.M, Ribeiro H, Neves J.C, Calado H.D.R, Garcia F.G, Silva G.G. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. *J. Therm.Anal.Calorim*. 115 (2013) 1021-1027.
- SILVERSTEIN M.R, Francis X, Webster D.K, David L B. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 8th Edition (2014). Ed.Wiley.
- SPITALSKY Z, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*. 35 (2010) 357-401.
- STANKOVICH S, Piner R.D, Nguyen S.T, Ruoff R.S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* 44 (2006) 3342-7.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges*. 31 (1898) 1481-1487.

- STOLLER M.D, Park S, Zhu Y, An J, Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters* 8 (2008) 3498-502.
- TABOADA M, Carvalho R.A. Sobral P.J.A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. *Quim. Nova* 31(2) (2008) 384-393.
- TANG L.C, Wan Y.J, Yan D, Pei Y.B, Zhao L, Li Y.B. *et al.*, The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon*. 60 (2013) 16-27.
- TERRONES M, Botello A.R.M, Campos J. D, F. López, Y.I. U, Vega F.J, Rodríguez-macías C.M. *et al.*; Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* 5 (2010) 351-372.
- TERRONES M, Martín O, González M, Pozuelo J, Serrano B, Cabanelas J.C. *et al.* Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites: Achievements and Challenges (2011) 5302-5310.
- TOGNANA S, A. micro-Raman study of Cu-particulate-filled epoxy matrix composites. *Express Polym. Lett.* 8 (2014) 312-321.
- WALLACE P.R. The band Theory of graphite. *Phys. Rev.* 71(622) (1947) 1947.
- WAN Y.J, Tang L.C, Yan D, Zhao L, Li Y.B, Wu L.B. *et al.* Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Composites Science and Technology*. 82 (2013) 60-68.
- WANG H, Wang Y, Cao X.W, Feng M, Lan M. Vibrational properties of graphene and graphene layers. *J. Raman Spectrosc.* (2009) 40, 1791-1796.
- XIA W, Wang Y, Bergsträßer R, Kundu S, Muhler M. Surface characterization of oxygen-functionalized multi-walled carbon nanotubes by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Surface Science* 2007; 254:247-50.
- XU Y, Liu Z, Zhang X, Wang Y, Tian J, Huang Y. *et al.* A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: synthesis and optical limiting property. *Adv Mater* (2009) 21:1275-9.
- XUE Y, Liu Y, Lu F, Qu J, Chen H, L. Dai. Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications. *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1607-1612.
- YADAV S.K, Cho J.W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 266 (2013) 360-7.
- YANG Y, Rigdon W, Huang X, Li X. Enhancing graphene reinforcing potential in composites by hydrogen passivation induced dispersion. *Scientific Reports*. 3 (2013) 2086.

- YASMIN A, Daniel I.M. Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites 45 (2004) 8211-9.
- YU A, Ramesh P, Sun X, Bekyarova E, Itkis M.E, Haddon R.C. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites. *Adv Mater* 20(2008) 4740-4.
- YU, A.; Itkis, M. E.; Bekyarova, E.; Haddon, R. C, Effect of single-walled carbon nanotube purity on the thermal conductivity of carbon nanotube-based composites. *Appl.Phys. Lett.* 89(13) (2006), 133102/1-133102/3.
- ZHANG D.D, Zua S.Z, Hana B.H. Inorganic-organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets. *47 Carbon* (2009) 2993-3000.
- ZHANG L, Li X, Huan Y, Ma Y, Wan X, Chen Y, Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation. *48 Carbon* (2010) 2367-71.
- ZHANG L.B, Wang J.Q, Wang H.G, Xu Y, Wang Z.F, Li Z.P, Young-Juan M, Sheng-Rong Y. Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites. *Comp.A* 42(9) (2012) 1537-1545.
- ZHANG Y, Bai S, Li X, Zhang Z. Viscoelastic Properties of Nanosilica-Filled Epoxy Composites Investigated by Dynamic Nanoindentation. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 46 (2009)1030-8.
- ZHANG Y, Tan Y.W, Stormer H.L, Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438 (2005); 201-4.
- ZHONG-SHUAI W.U, Wencai R, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H.M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon.* 47 (2009) 494-499.
- ZHU Y, Higginbotham A.L, Tour J.M. Covalent functionalization of surfactant-wrapped graphene nanoribbons. *Chem Mater* 21(2009) 5284-91.

APÊNDICE A

A-1 ^{13}C -RMN DO AGENTE DE CURA DEH-24

Através do estudo do espectro de ^{13}C -RMN (FIG.A1) foi possível obter informações sobre a estrutura química do agente de cura comercial DEH-24. Pode-se verificar na Tab.A1 as estruturas dos fragmentos moleculares obtidos para este endurecedor, bem como os dados encontrados na literatura. Os valores experimentais, assim como os fragmentos moleculares estão de acordo com os resultados observados por González e colaboradores para o mesmo agente de cura. Verificou-se que a amostra comercial de DEH 24 é constituída por uma mistura de etilenoaminas polifuncionais formadas por estruturas lineares, ramificadas e cíclicas [GONZÁLEZ *et al*, 2005]. Estas impurezas afetam diretamente a funcionalidade do agente de cura, alterando assim, a relação estequiométrica entre a resina e o endurecedor. Dessa maneira, como mostrado no item 4.1.5, a determinação correta do valor de *Phr* se faz necessária para que o sistema tenha sua conversão máxima.

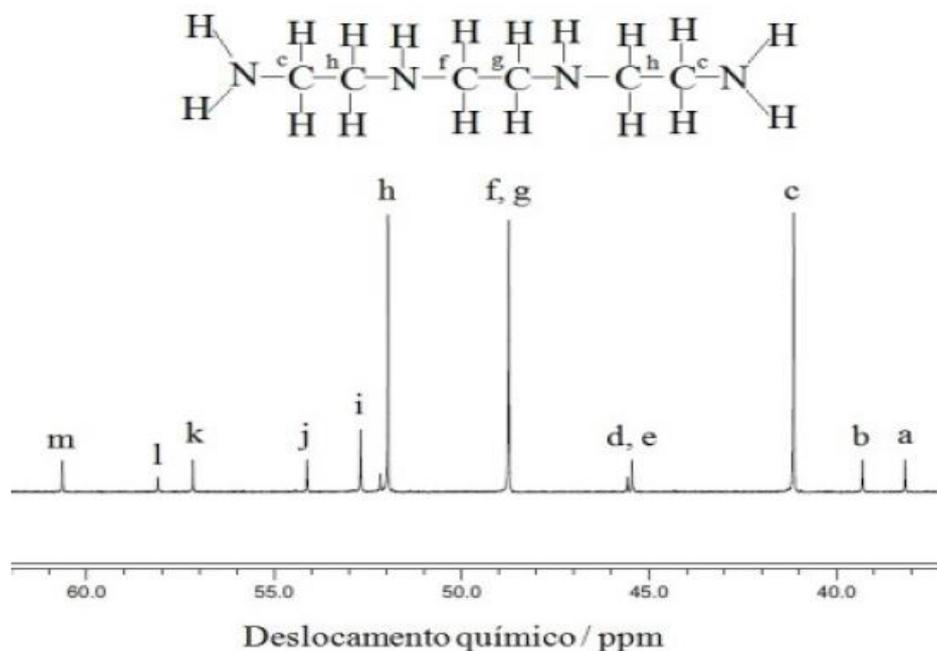
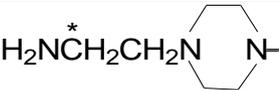
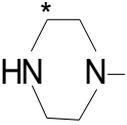
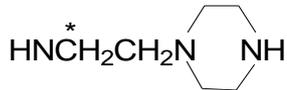
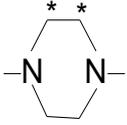
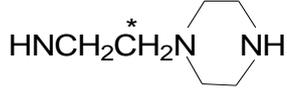
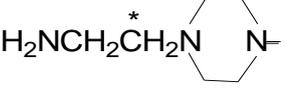


Figura-A1 Espectro ^{13}C -RMN para o agente de cura DEH 24 a base de trietilenotetramina (TETA) em clorofórmio deuterado.

Tabela-A1 Análise do espectro de ^{13}C -RMN para DEH-24.

Pico	Estruturas	Dados Experimentais (ppm)	Dados da Literatura (ppm) [GARCIA, F. G. <i>et al</i> , 2005]
a		38,2	37,9
b	$\text{H}_2\text{NCH}_2^*\text{CH}_2\text{N}<$	38,3	40,2
c	$\text{H}_2\text{NCH}_2^*\text{CH}_2\text{NH}$	41,1	40,8
d		45,4	45,4
e		45,6	45,3
f	$\text{HNCH}_2^*\text{CH}_2\text{NH}$	48,7	48,5
g	$\text{HNCH}_2\text{CH}_2^*\text{NH}$	48,7	48,5
h	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2^*\text{NH}$	51,9	51,6
i	Diclorometano (DCM)	52,7	52,1
j		54,1	53,3
k	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2^*\text{N}<$	57,1	56,7
l		58,1	57,2
m		60,6	60,4

APÊNDICE B1- DADOS EXPERIMENTAIS PARA O CÁLCULO DA CAPACIDADE CALORÍFICA (C_p), OBTIDOS A PARTIR DA NORMA ASTM E 1269-05.

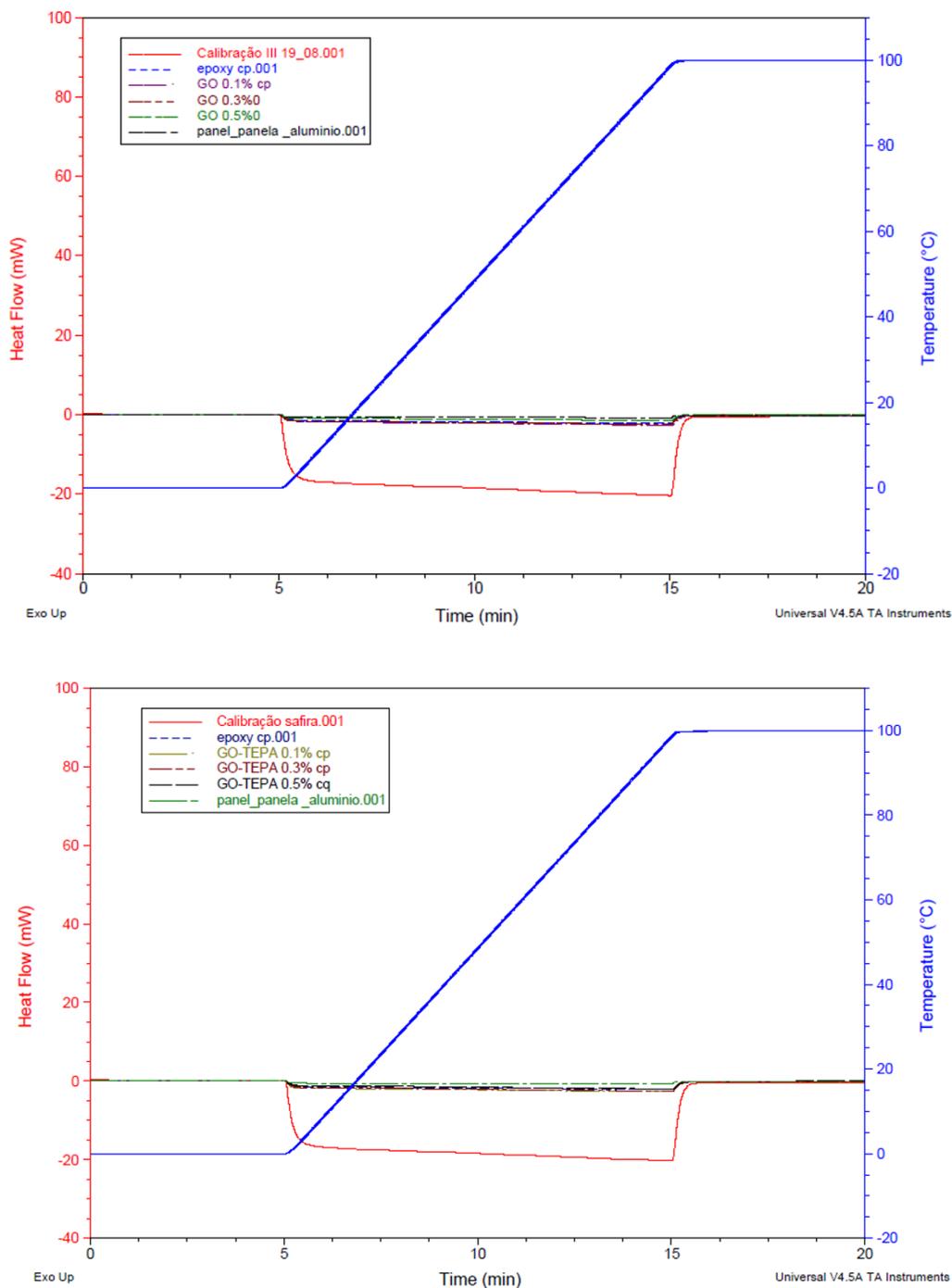


Figura-B1 Curvas obtidas por DSC, para determinação do valor da capacidade calorífica específica em função do tempo para o epóxi puro e compósitos produzidos a partir do GO e GO-TEPA.

Tabela-B1 Valores médios da capacidade calorífica e da densidade do epóxi e compósitos a base de GO e GO-TEPA em epóxi.

Dados	Cp J/G.K°	Densidade (g/ ml)
Epóxi	1,82±0,02	1,047
GO-0,1%	1,46±0,01	1,111
GO-0,3%	1,62±0,05	1,192
GO-0,5%	2,08±0,03	1,313
GO-TEPA 0,1%	1,36±0,04	1,192
GO-TEPA 0,3%	1,75±0,01	1,242
GO-TEPA 0,5%	1,99±0,02	1,247

APÊNDICE C

C.1 SÍNTESE DE NANOFOLHAS DE GO E GO-TETA

Aqui será abordada a metodologia utilizada na síntese de nanofolhas de GO e GO-TETA e alguns resultados que fazem parte da publicação de Glass transition improvement in epoxy/graphene composites, Journal of Materials Science, [RIBEIRO H. *et al.*; 2013]

C.1.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Os materiais utilizados neste trabalho foram o grafite expandido (GE) da Nacional de Grafite, Brasil, H₂SO₄ conc. (Merck), KMNO₄ (VETEC), nitrato de sódio (Vetec), H₂O₂ 30% v/v (Vetec), cloreto de tionila (SOCl₂) e N-metil-2-pirrolidona (Aldrich). A oxidação da amostra foi realizada através do método de Hummers modificado [HUMMERS W.S. 1958]. Em seguida, foi realizada a funcionalização covalente do GO com a molécula de trietilenotetramina (GO-TETA), pois, essa é uma boa estratégia de incorporação dos NMC na matriz epóxi [YANG K *et al*, 2009]. As amostras foram preparadas e caracterizadas quanto às suas propriedades físico-químicas.

C.2 PREPARAÇÃO DO GO

1g de grafite expandido (GE) e 0,5g de NaNO₃ foram misturados a 70 mL de H₂SO₄ concentrado em banho de gelo e, cerca de 3g de KMnO₄ foi gradualmente adicionado. A mistura foi agitada por 8 horas e diluída em água destilada; adicionou-se então, lentamente, H₂O₂ 30% até a solução apresentar ligeira mudança da coloração preta para parcialmente amarelada, indicando a oxidação parcial do grafite. A solução remanescente foi sonicada a 35% de amplitude e a uma potência de 20 W (modelo *Unique Ultracleaner* 1400) por mais uma hora, quando então foi filtrada a vácuo e lavada exaustivamente com etanol e água destilada até a neutralidade e secada a vácuo a 110°C por 12 horas.

C.3 PRODUÇÃO DO GO-TETA

Para a síntese do grafeno quimicamente modificado, cerca de 120ml de SOCl_2 foi previamente destilado e adicionado a 300 mg de GO. A mistura foi aquecida a 70 °C e submetida a refluxo por 24 horas. Após este período o SOCl_2 foi totalmente removido via destilação e cerca de 120 ml de trietilenotetramina (TETA) foi adicionada ao balão. A mistura foi aquecida a 120°C e submetida a refluxo por 72h quando então, foi resfriada a temperatura ambiente, centrifugada e dispersa em um béquer contendo 300ml de etanol anidro para a remoção completa do TETA, porventura, adsorvido nas paredes do GO. A solução remanescente foi filtrada e lavada exaustivamente com etanol anidro sendo posteriormente seca em estufa a vácuo a 100°C por 12 horas.

C.4 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Diferentes compósitos foram elaborados nas concentrações de 0,5, 1,0 e 3,0 % em massa de GE e GO-TETA. Empregando o misturador de rolos, os nanomateriais de carbono foram dispersos na matriz epóxi à temperatura ambiente e a 80°C. A distância entre os rolos foi fixada em 5µm com rotação de 150 rpm (rotações por minuto). Após esta etapa, o agente de cura (Phr 15) foi adicionado ao sistema e agitado lentamente para evitar a formação de bolhas. Em seguida, a mistura foi transferida para moldes de silicone e curada a 40°C por 1 hora e a 120°C por mais 4 horas.

C.5 RESULTADOS

Maiores informações sobre a caracterização completa das nanocargas e dos compósitos contendo diferentes concentrações em massa de GE e GO-TETA em epóxi, podem ser verificadas em Glass transition improvement in epoxy/graphene composites, *Journal of Materials Science* [RIBEIRO H. *et al.*; 2013]. A tabela B1 mostra os valores percentuais da funcionalização, módulo de elasticidade (E), dureza (H) e T_g para os compósitos contendo 0,5% em massa de GO-TETA e GO-TEPA obtidos pelo método clássico (via SOCl_2) e através do uso de radiação microondas, respectivamente.

Tabela-C1 Valores do grau de funcionalização covalente das nanofolhas de GO, módulo de elasticidade, dureza (obtidos por nanoindentação) e valores de T_g (obtidos por DSC) para compósitos a base de epóxi contendo GO-TETA e GO-TEPA.

	% func.	% massa	E (GPa)	H (GPa)	T_g	ΔT_g
Epóxi	-	-	3,3±0,1	0,28±0,22	124,2 ± 0,3	-
GO-TETA*	13	0,5%	2.9 ± 0.1	0,29±0,03	133.9 ± 0.6	+ 9.7
GO-TEPA**	28	0,5%	5,7±0,1	0,68±0,02	143,4 ± 0,4	+19,2

*Funcionalizados via reação SOCl_2 .

**Funcionalizados via reação assistida por radiação de microondas

Em relação aos métodos estudados, verificou-se que a funcionalização covalente das nanofolhas de GO com o grupo TEPA via reação assistida por microondas mostrou-se mais efetiva do que o método clássico para a mesma quantidade de reagente utilizado. As nanofolhas de GO-TETA apresentaram 13% em massa de funcionalização, enquanto que as nanofolhas de GO-TEPA apresentaram 28% em massa. Ao utilizar 0,5% em massa dessas nanofolhas para o mesmo sistema DGEBA/TETA a diferença entre os dois métodos utilizados foi confirmada pelos maiores valores de módulo, dureza e T_g observados para o compósito contendo GO-TEPA.