

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

JULIANA CARDOSO NEVES

**MULTIFUNCIONALIDADE EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM MATRIZ EPÓXI**

BELO HORIZONTE
2017

UFMG/ICEx/DQ. 1201^a
D. 660^a

JULIANA CARDOSO NEVES

**MULTIFUNCIONALIDADE EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE
NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS EM MATRIZ EPÓXI**

Dissertação apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em
Química – Físico-Química.

BELO HORIZONTE
2017

N455m Neves, Juliana Cardoso
2017 Multifuncionalidade em compósitos poliméricos de
D nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz
epóxi [manuscrito] / Juliana Cardoso Neves. 2017.
[viii], 80 f. : il.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.


1. Físico-química - Teses 2. Compósitos poliméricos
- Teses 3. Nanotubos de carbono - Teses 4. Resinas
epóxi - Teses 5. Entalpia - Teses I. Silva, Glaura
Goulart, Orientadora II. Título.

CDU 043

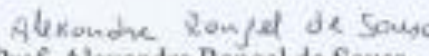
"Multifuncionalidade em Compósitos Poliméricos de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas em Matriz Epóxi"

Juliana Cardoso Neves

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Glaura Goulart Silva - Orientadora
UFMG


Prof. Marcelo Machado Viana
UFMG


Prof. Alexandre Rangel de Sousa
CEFET- MG

Belo Horizonte, 22 de fevereiro de 2017.

Àqueles que são motivo dos meus
sorrisos.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais sob a orientação da Professora Dra. Glaura Goulart Silva.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, eu não seria nada sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais, Kleber e Jussara, que com amor incondicional não mediram esforços para que eu chegasse até aqui, sempre me incentivando a alçar voos cada vez mais altos.

Ao meu irmão, Lucas, e a todos os meus familiares, pela torcida e costumeiro apoio.

Às minhas “amadinhas” e todos os meus amigos, que compartilharam experiências, alegrias, lamentações, noites mal dormidas, sempre me apoiando, acima de tudo.

Ao Lucas pelo envolvimento, carinho e paciência que tem me dedicado, e por estar comigo nos melhores e piores momentos, sempre acalentando minhas angústias e comemorando todos êxitos.

À todos os colegas do Grupo de Materiais Poliméricos Multicomponentes e do CTNanotubos, pelo convívio, apoio, compreensão e amizade. Cada um de vocês foi determinante e especial em uma parte dessa trajetória. Em especial, ao Vinícius Gomide, pela imensa paciência e disponibilidade em discutir os resultados comigo no dia-a-dia, pelo conhecimento compartilhado e amizade; à Ana Luiza Silvestre, minha querida IC, pela grande ajuda na execução desse trabalho; e à Vanessa, por comandar maravilhosamente todas as custosas compras dos insumos necessários.

À Professora Dra. Glaura Goulart Silva pela orientação, oportunidade, apoio e aprendizado.

Aos colegas do Centro de Microscopia da UFMG: Msc. Douglas Miquita, pelas imagens de MET; Breno Moreira, pelas medidas de MEV; Dra. Luciana Seara, pelas medidas de nanoindentação; e Raquel e Cíntia, pela ajuda no preparo de amostras.

Ao Prof. Dr. Alexandre Rangel e à Lorena Viana Souza, pela disponibilização do equipamento e apoio nas medidas de Impacto Izod.

Ao Dr. Sérgio Ramos, pelas medidas de FTIR e Raman, e à Professora Dra. Maria Luiza Rocco e Msc. Amanda Garcez Veiga, pelas medidas de XPS.

À Petrobras pelos recursos financeiros cedidos ao projeto.

Aos professores e funcionários do programa de Pós-graduação em Química da UFMG.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação e para a execução desse trabalho.

Sumário

| | |
|--|------|
| Lista de Figuras | i |
| Lista de Tabelas..... | iv |
| Lista de Abreviaturas e Siglas | v |
| Resumo | vii |
| Abstract..... | viii |
| 1. Introdução..... | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica..... | 3 |
| 2.1 – Sistemas epoxídicos | 3 |
| 2.2 - Nanotubos de carbono | 6 |
| 2.3 – Nanocompósitos poliméricos..... | 11 |
| 2.4 - Ensaio mecânico | 15 |
| 2.4.1 Tração e Flexão..... | 15 |
| 2.4.2 Nanoindentação | 17 |
| 2.4.3 Impacto | 18 |
| 2.4.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)..... | 19 |
| 3. Objetivos | 22 |
| 4. Parte experimental | 23 |
| 4.1- Materiais | 23 |
| 4.2- Modificação Química dos NTC..... | 23 |
| 4.3- Determinação do calor de reação in-situ | 24 |
| 4.4- Caracterização dos NTCs obtidos..... | 24 |
| 4.5- Preparação e caracterização dos nanocompósitos | 25 |
| 5. Resultados e discussão - NTCs | 28 |
| 5.1- Determinação do calor de reação in situ..... | 28 |
| 5.2- Caracterização dos NTCs obtidos..... | 32 |
| 6. Resultados e discussão - Nanocompósitos | 50 |
| 7. Conclusões | 61 |
| 8. Referências Bibliográficas..... | 62 |
| 9. Anexos..... | 71 |
| ANEXO A - Amino-funcionalização dos NTC-ox | 71 |
| ANEXO B – Otimização da determinação do calor de reação in situ..... | 73 |
| ANEXO C - Otimização do Phr | 78 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Representação estrutural da base do digicidil éter de bisfenol A (DGEBA) presente em produtos comerciais..... | 4 |
| Figura 2. Representação esquemática da reação de cura entre aminas e anéis epóxi ... | 5 |
| Figura 3. Diagrama ilustrando a formação conceitual de diferentes sólidos alotrópicos do carbono [Adaptado de KUILA <i>et al</i> , 2012]..... | 6 |
| Figura 4. Curvas DSC de suspensões epóxi/nanotubos de aluminossilicatos, preparadas por ZHANG <i>et al</i> , 2014: (a) monômeros de epóxi; (b) suspensão contendo resina epóxi e nanotubos de aluminossilicatos sem funcionalização; (c) suspensão contendo resina epóxi e nanotubos de aluminossilicatos funcionalizados | 10 |
| Figura 5. Representação dos tipos de solicitação mecânica: (a) tração; (b) compressão; (c) cisalhamento; (d) torção; (e,f) flexão. Adaptado de [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006] | 15 |
| Figura 6. Exemplo de um ensaio de flexão em três apoios..... | 16 |
| Figura 7. Representação das etapas que ocorrem em um ensaio de nanoindentação. | 17 |
| Figura 8. Tipos de ensaios de impacto. | 19 |
| Figura 9. Representação de uma curva típica de deformação aplicada e tensão medida. Adaptado de [LUCAS <i>et al</i> , 2001]..... | 20 |
| Figura 10. Representação estrutural do trietilenotetramina (TETA) e do 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (IPD)..... | 23 |
| Figura 11. Exemplos de corpos de prova preparados para ensaios de (a) Tração; (b) DMA; (c) Impacto Izod; (d) Flexão e (e) MEV. | 26 |
| Figura 12. Curvas DSC, medidas em isoterma a 40°C, para suspensões de NTCs em DGEBA..... | 28 |
| Figura 13. Representação da reação entre (a) ácidos carboxílicos de nanotubos de carbono oxidados e anéis epoxídicos; (b) aminas de nanotubos de carbono funcionalizados e anéis epoxídicos..... | 29 |
| Figura 14. Curva de calibração para o ΔH medido por DSC, associado a reações DGEBA-TETA em valores baixos de phr de TETA..... | 30 |
| Figura 15. Curvas (a) TG e (b) DTG para NTC-as grown, NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD. | 32 |
| Figura 16. Curvas TG/DTG para NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético. | 33 |
| Figura 17. Curvas TG para (a) DGEBA, NTC-ox e NTC-ox-ep; (b) DGEBA, NTC-TETA e NTC-TETA-ep; (c) DGEBA, NTC-IPD e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de N ₂ | 34 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Curvas DTG para (a) DGEBA, NTC-ox e NTC-ox-ep; (b) DGEBA, NTC-TETA e NTC-TETA-ep; (c) DGEBA, NTC-IPD e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de N ₂ | 35 |
| Figura 19. Curvas DTG para NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep. | 36 |
| Figura 20. Espectros de XPS estendidos para NTC-as grown; NTC-ox; NTC-TETA e NTC-IPD..... | 37 |
| Figura 21. Espectros C1s para as amostras de (a) NTC-as grown; (b) NTC-ox; (c) NTC-TETA e (d) NTC-IPD; Espectros O1s para as amostras de (e) NTC-as grown; (f) NTC-ox; (g) NTC-TETA e (h) NTC-IPD; Espectros N1s para as amostras de (i) NTC-TETA e (j) NTC-IPD..... | 39 |
| Figura 22. Espectros C1s para as amostras de (a) NTC-ox-ep, (b) NTC-TETA-ep e (c) NTC-IPD-ep; Espectros O1s para as amostras de (d) NTC-ox-ep, (e) NTC-TETA-ep e (f) NTC-IPD-ep; Espectros N1s para as amostras de (g) NTC-TETA-ep e (h) NTC-IPD-ep..... | 43 |
| Figura 23. Espectros Raman para as amostras de (a) NTC-as grown, (b) NTC-ox, (c) NTC-ox-ep, (d) NTC-IPD, (e) NTC-IPD-ep, (f) NTC-TETA e (g) NTC-TETA-ep..... | 45 |
| Figura 24. Imagens de MET para as amostras de (a) NTC-as grown, (b) NTC-ox,..... | 47 |
| (c) NTC-TETA e (d) NTC-IPD. As imagens apresentadas à direita são de alta resolução.47 | |
| Figura 25. Imagens de MET para as amostras de (a-c) NTC-ox-ep, (d-f) NTC-TETA-ep e (g-i) NTC-IPD-ep..... | 48 |
| Figura 26. Curvas de E' e Tan δ para nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA, contendo NTC-ox (a) e NTC-TETA (b)..... | 50 |
| Figura 27. Curvas de E' e Tan δ para nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD, contendo NTC-ox (a) e NTC-IPD (b)..... | 52 |
| Figura 28. Resultados das análises de flexão para nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA. | 53 |
| Figura 29. Resultados das análises de flexão para nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD..... | 54 |
| Figura 30. Imagens de MEV da superfície de fratura de amostras submetidas à ensaios de flexão: (a) DGEBA/IPD puro; (b) DGEBA/TETA puro; (c) NTC-IPD 0,25%, do sistema DGEBA/IPD e (d-f) NTC-ox 0,25%, do sistema DGEBA/TETA. | 55 |
| Figura 31. Resultados das análises de tração para nanocompósitos de diferentes formulações. | 56 |
| Figura 32. Resultados das análises de impacto para nanocompósitos de diferentes formulações. | 57 |
| Figura 33. Curvas de nanoindentação para as amostras do sistema DGEBA/TETA: (a) epóxi puro; (b) NTC-ox 0,25% e (c) NTC-TETA 0,25%; e do sistema DGEBA/IPD: (d) epóxi puro; (e) NTC-ox 0,25% e (f) NTC-IPD 0,25%. | 58 |

Figura 34. Espectros ATR-IR para amostras de epóxi puro e compósitos (a) para o sistema DGEBA/TETA e (b) para o sistema DGEBA/IPD. 60

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Distribuição de percentual de aumentos em algumas propriedades mecânicas, apresentados em artigos científicos..... | 14 |
| Tabela 2. Sistemas epóxi utilizados. | 25 |
| Tabela 3. Valores de phr e procedimentos de cura adotados para os diversos sistemas epóxi..... | 26 |
| Tabela 4. Valores de variação de entalpia para diferentes amostras medidas em isoterma a 40°C..... | 30 |
| Tabela 5. Resultados da análise XPS de diferentes NTCs funcionalizados..... | 41 |
| Tabela 6. Resultados da análise XPS de diferentes nanomateriais. | 44 |
| Tabela 7. Valores da razão ID/IG para diferentes nanotubos de carbono..... | 46 |
| Tabela 8. Dados obtidos por DMA para diferentes nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA..... | 51 |
| Tabela 9. Dados obtidos por DMA para diferentes nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD..... | 52 |
| Tabela 10. Dados obtidos por nanoindentação para nanocompósitos de diferentes formulações..... | 59 |

Lista de Abreviaturas e Siglas

\overline{M}_c – Massa molar média entre nós de reticulação

\overline{M}_n – Massa molar numérica média

DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol A

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*

E – Módulo de elasticidade

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de perda

Eb – Módulo de elasticidade por flexão

EEW – Equivalente peso epóxi

Er – Módulo de elasticidade reduzido

F – Funcionalidade da molécula

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho

H - Dureza

IPD – 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamino

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWCNT – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês *multi walled carbon nanotubes*

n – Grau de polimerização

NTC – Nanotubos de carbono

NTC-as grown - Nanotubos de carbono utilizados sem nenhuma modificação, como sintetizados

NTC-IPD – Nanotubos de carbono funcionalizados com IPD

NTC-IPD-ep – Nanotubos de carbono funcionalizados com IPD, contendo moléculas de DGEBA

NTC-ox – Nanotubos de carbono oxidados

NTC-ox-ep – Nanotubos de carbono oxidados, contendo moléculas de DGEBA

NTC-TETA – Nanotubos de carbono funcionalizados com TETA

NTC-TETA-ep – Nanotubos de carbono funcionalizados com TETA, contendo moléculas de DGEBA

PEHA – Peso equivalente em hidrogênio ativo

Phr – partes, em massa, de agente de cura para 100 partes de resina epóxi

PTFE - Politetrafluoretileno

SWCNT – Nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês *single walled carbon nanotubes*

TETA - Trietilenotetramina

T_g – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

γ – Deformação

ε – Deformação de flexão

σ – Tensão

Resumo

Uma estratégia para a obtenção de materiais multifuncionais de alto desempenho é o uso de nanotubos de carbono (NTC) como aditivo em compósitos poliméricos, visando melhorar propriedades térmicas, mecânicas e elétricas desses materiais. Diversos parâmetros influenciam essas propriedades, porém é a efetiva interação entre o aditivo e a matriz, bem como uma uniforme dispersão, que definem como serão as propriedades finais de um compósito polimérico. Uma prática comumente empregada na busca por interação e dispersão adequadas é a modificação química da superfície desses nanomateriais.

Entretanto, a caracterização direta dessas interações interfaciais ainda tem sido pouco explorada, não se chegando, até o momento, a um consenso sobre qual seria a natureza química das interações entre as cadeias poliméricas e os grupos funcionais anexados à superfície de nanomateriais de carbono.

Buscando avaliar como se dá essa interação entre aditivo e matriz, medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas, por meio da preparação rápida de uma mistura contendo apenas resina epóxi (DGEBA), e 10% em massa de NTC funcionalizados ou não, sem a adição de agente de cura. Nas curvas DSC obtidas, picos exotérmicos bem definidos foram observados apenas para as amostras que continham NTC modificados. Esse é um forte indício de que os grupos funcionais adicionados à superfície dos NTC interagem com os anéis epóxi com a formação de ligações covalentes. Para complementar o estudo, análises de termogravimetria, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas, sustentando essa interpretação.

Diferentes compósitos poliméricos envolvendo DGEBA/NTC oxidados ou amina-funcionalizados foram preparados, com concentrações de 0,1; 0,25 e 0,5% em massa de NTC, e caracterizados quanto a seus comportamentos térmico e mecânico. Aumentos em propriedades como módulo de elasticidade, resistência ao impacto, tração e flexão, indicando que uma boa dispersão, bem como boa interação aditivo-matriz foram alcançadas em alguns casos. Por exemplo, a amostra contendo 0,25% m/m de NTCs oxidados, e cujo endurecedor era baseado em trietilenotetramina, apresentou aumentos de 56% na resistência ao impacto, 27% no módulo de elasticidade, além de 5% na resistência a flexão, se comparados ao epóxi puro.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; epóxi; funcionalização; calor de reação; compósitos.

Abstract

A strategy to obtain multifunctional materials of high performance is the use of carbon nanotubes (CNT) as a filler in polymeric composites, to improve thermal and mechanical properties of these materials. Several parameters influence these properties, but it is the effective interaction between filler and matrix, as well as a uniform dispersion, which define the final properties of a polymeric composite. A common practice employed in the search for an appropriate interaction and dispersion is the chemical modification of these nanomaterials.

However, the direct characterization of these interfacial interactions has not yet been explored, and no consensus has been reached on what would be the chemical nature of the interactions between the polymeric chains and the functional groups attached on the surface of carbon nanomaterials.

In order to evaluate how this interaction between filler and matrix occurs, Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were performed by on a mixture containing only epoxy resin (DGEBA) and 10% w/w of CNT prepared rapidly, functionalized or not, without the addition of curing agent. Well-defined exothermic peaks were observed in the DSC curves only for samples containing modified CNT. This is a strong indication that the functional groups, added to the surface of the CNT, interact with the epoxy rings with the formation of covalent bonds. Thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy were performed, to support this interpretation.

Different polymeric composites involving DGEBA/oxidized or amino-functionalized CNT were prepared, with concentrations of 0.1; 0.25 and 0.5% w/w of CNT, and characterized as to their thermal and mechanical behavior. Increases in properties such as elastic modulus and impact, tensile and flexural strength, indicating that a good dispersion as well as good filler-matrix interaction were achieved in some cases. For instance, the sample containing 0.25% w/w of oxidized NTCs, and whose hardener was based on triethylenetetramine, showed increases of 56% in impact strength, 27% in elastic modulus, and 5% in flexural strength, when compared to pure epoxy.

Key-words: carbon nanotubes; epoxy; functionalization; heat of reaction; composites.

1. Introdução

O desenvolvimento de novos materiais, permitindo a realização de grandes mudanças tecnológicas, é um dos aspectos típicos da evolução da civilização humana. O aumento da capacidade do homem em criar alternativas para sua sobrevivência, tendo em vista o máximo de conforto e segurança, sempre teve profunda relação com a disponibilidade de materiais adequados para se colocar em prática opções que antes só se faziam presentes na imaginação. Desde os primórdios de nossa história até os tempos atuais, nota-se a importância dos materiais no nosso cotidiano, nas mais diversas áreas de aplicação [ASSUNÇÃO, 2010].

Em alguns casos, é necessário o desenvolvimento de materiais de alto desempenho, a fim de atender solicitações de uso extremas, frequentemente presentes em setores industriais como a indústria petrolífera, automobilística, aeronáutica, entre outros. Esses materiais avançados têm encontrado cada vez mais espaço em múltiplos mercados, sendo favoráveis na solução de grandes problemas em processos industriais a altas pressões e temperaturas, ambientes corrosivos e agressivos.

Uma estratégia frequente na busca por melhorar ainda mais algumas propriedades de certos materiais, tornando-os multifuncionais, é pela produção de compósitos, e neste trabalho estamos interessados, em particular, em compósitos poliméricos [SPITALSKY *et al*, 2010; ATIF *et al*, 2016]. Assim, aditivos são integrados à matriz polimérica, e, pelo fato de dois ou mais componentes de classes diferentes serem combinados para a produção de um novo material, propriedades únicas podem ser alcançadas, as quais não são obtidas quando esses componentes atuam separadamente.

O polímero termorrígido mais comumente utilizado como matriz polimérica é a resina epóxi. Por apresentar uma combinação singular de propriedades como boa resistência química, significativas propriedades adesivas, térmicas e elétricas, bem como excelentes propriedades mecânicas, boa processabilidade e custo relativamente baixo, o sistema epóxi pode ser considerado uma das mais versáteis famílias de polímeros. Desse modo, é um material que desperta grande interesse na produção de materiais de engenharia, para utilização nos mais diversos setores da indústria moderna [PETRIE, 2006; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

Como exemplo de aditivos em compósitos poliméricos, pode-se citar os nanotubos de carbono (NTC). Esses materiais são candidatos promissores como componentes em materiais de alto desempenho, uma vez que apresentam características físico-químicas impressionantes, como alta resistência mecânica e condutividade elétrica, e possuem alto valor comercial [SPITALSKY *et al*, 2010; ATIF *et al*, 2016].

Diversos parâmetros têm significativa influência nas propriedades finais de um compósito polimérico, dentre os quais destaca-se a efetiva interação entre o aditivo e a matriz polimérica, além da boa dispersão do aditivo no compósito final. Esses parâmetros são fundamentais na viabilidade da produção de novos materiais que

sejam úteis para uma dada aplicação e, nesse sentido, compreender de forma aprofundada sobre as propriedades de polímeros aditivados, bem como o comportamento dos parâmetros que as influenciam, é um desafio tecnológico [ASKELAND & PHULÉ, 2011].

Nesse presente trabalho, será apresentada, inicialmente, uma breve revisão bibliográfica, em que são abordados temas como o sistema epóxi, os nanomateriais de carbono e os nanocompósitos poliméricos. Em seguida, os objetivos gerais e específicos do trabalho são explicitados. No capítulo seguinte, são descritos detalhadamente todos os procedimentos realizados na preparação e execução dos experimentos. Posteriormente, os resultados experimentais são apresentados, bem como suas discussões. Esse tópico está dividido em dois capítulos: o capítulo 5, que está relacionado com os NTCs, aborda tanto a modificação química desses nanomateriais, e suas caracterizações, quanto a determinação do calor de reação in situ entre os NTCs modificados e a resina polimérica; e o capítulo 6, que envolve a caracterização térmica e mecânica dos nanocompósitos preparados. Logo após, são apresentadas as conclusões do trabalho, seguido das referências bibliográficas. Por fim, questões complementares, mas importantes, são abordadas nos anexos: a otimização das reações de amino-funcionalização dos NTCs oxidados, no Anexo A; a otimização dos procedimentos de determinação do calor de reação in situ, no Anexo B; e a determinação do phr ótimo, no Anexo C.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 – Sistemas epoxídicos

Epóxi é o nome dado a uma ampla classe de polímeros termorrígidos, cujas resinas oligoméricas de partida são caracterizadas pela presença de pelo menos dois anéis C-O-C rígidos em sua estrutura. Esses anéis epóxi podem estar situados nas extremidades das cadeias, no interior, ou até em estruturas cíclicas, e a quantidade presente em cada molécula de resina representa a sua funcionalidade. Durante a chamada cura do sistema, isto é, a polimerização, agentes de cura são capazes de romper os anéis C-O-C, de modo a formar uma estrutura tridimensional com cadeias altamente reticuladas [PETRIE, 2006].

Durante a formação da rede tridimensional, a reação de abertura do anel epóxi ocorre repetidamente, com a formação de uma extensa estrutura macromolecular. A medida que essa estrutura vai aumentando, pelo aumento da densidade de reticulação, faz com que a viscosidade do sistema aumente cada vez mais, até que tenda ao infinito. Esse processo de transição, chamado de gelificação, é irreversível e, de forma macroscópica, corresponde à mudança do sistema de um líquido viscoso para um sólido. O ponto de gel é de extrema importância em termos práticos, uma vez que determina o tempo limite de processabilidade do material [PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

A formação de reticulações também tem influências em um dos mais importantes fenômenos verificados em sistemas poliméricos: a transição vítrea. A temperatura de transição vítrea, T_g , pode ser entendida como a temperatura em que os polímeros se convertem reversivelmente de um estado amorfo vítreo para um estado amorfo elastomérico, o que faz com que as cadeias poliméricas que compõem a fase amorfa passem a ter certa mobilidade local. A T_g é um parâmetro muito importante na ciência de materiais, uma vez que define a faixa térmica de trabalho que o polímero pode ser aplicado, bem como suas condições de processamento [PEACOCK *et al*, 2006].

Os polímeros epoxídicos apresentam propriedades excepcionais como alta adesão em inúmeros substratos, pelas suas características de alta molhabilidade, além de boa resistência química a vários solventes, elevada resistência mecânica e baixa contração de cura, o que os permite serem utilizados como adesivos, em aplicações estruturais, como revestimentos, entre outros. A fim de atender de forma eficiente alguma das inúmeras aplicações possíveis, as propriedades do sistema epoxídico podem ser facilmente moduladas pelo simples controle de sua formulação, isto é, pela escolha da resina epóxi e agente de cura adequados, bem como da possível introdução de aditivos orgânicos ou inorgânicos ao sistema [PETRIE, 2006; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

As resinas epóxi podem ser definidas, de forma geral, como poliéteres lineares contendo grupamentos epóxi terminais e hidroxilas secundárias, dispostos em intervalos regulares ao longo da cadeia. Porém, podem apresentar diferentes características químicas e, portanto, estão disponíveis comercialmente tanto como

líquidos poucos viscosos, quanto como sólidos ou pastas. O digicidil éter bisfenol A (DGEBA), apresentado na Figura 1, é a resina epóxi comercial mais comum, e pode ser obtido a partir da reação entre epícloridrina e bisfenol A, em meio alcalino [PETRIE, 2006; STEVENS, 1999; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

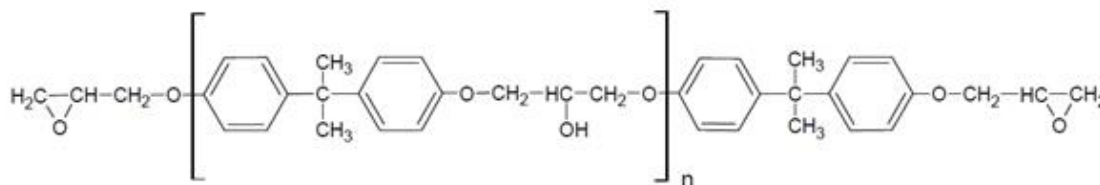


Figura 1. Representação estrutural da base do digicidil éter de bisfenol A (DGEBA) presente em produtos comerciais.

A massa molar, bem como a presença de anéis epóxi terminais na resina resultante, estão diretamente relacionadas com a razão estequiométrica epícloridrina:bisfenol A, e alteram significativamente as propriedades da resina sintetizada. Um excesso de epícloridrina faz com que o produto resultante apresente grupos terminais epoxídicos, enquanto que maiores quantidades de bisfenol A levam à produção de resinas de maior valor de n e, portanto, maiores massas molares e viscosidade. Desse modo, resinas de baixa massa molar tem relativamente alta reatividade, devido a maiores concentrações de anéis epóxi por unidade de massa, levando a maior densidade de reticulação e materiais com maiores temperaturas de transição vítrea e resistência química. Isso permite que temperaturas de cura mais baixas, bem como agentes de cura convencionais, possam ser utilizados. Por outro lado, resinas de alta massa molar, por apresentarem maiores quantidades de hidroxilas em sua estrutura, permitem uma melhor adesão e que mecanismos de reações adicionais sejam possíveis [PETRIE, 2006; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

Já os agentes de cura, também chamados de endurecedores, são aquelas moléculas capazes de reagir com as resinas epóxi, a fim de promover a reticulação do sistema. São, geralmente, reagentes polifuncionais contendo hidrogênios ativos, como as poliaminas, poliamidas, polissulfetos e mercaptanas. Os agentes de cura mais comuns são as aminas, e o número de hidrogênios ativos presentes em suas estruturas define suas respectivas funcionalidades.

Nesses casos, a reação de cura se dá pela abertura dos anéis epóxi por um hidrogênio ativo presente na estrutura dos endurecedores, promovendo a formação de grupamentos hidroxilas, bem como de uma nova ligação endurecedor-resina. Essas reações de poliadição são exotérmicas e aumentos na temperatura de cura fazem aumentar a velocidade da reação. A reação de cura entre aminas e anéis epóxi é representada na Figura 2 [PETRIE, 2006; STEVENS, 1999; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

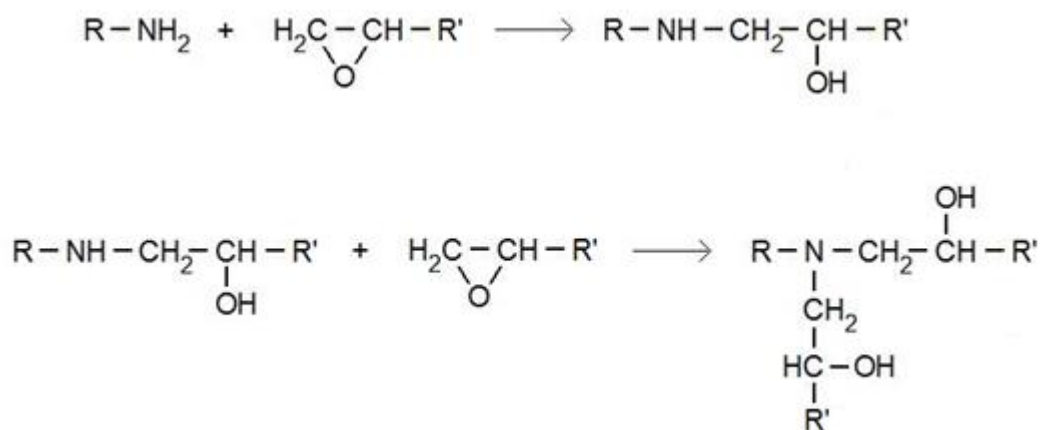


Figura 2. Representação esquemática da reação de cura entre aminas e anéis epóxi
[Adaptado de STEVENS, 1999].

As aminas utilizadas na reticulação podem ser primárias, secundárias ou terciárias, bem como alifáticas ou aromáticas. Apesar das aminas secundárias serem mais reativas, devido ao fato de serem bases mais fortes do que as aminas primárias, essas nem sempre reagem primeiro, devido a efeitos de impedimento estérico. Já a utilização das aminas terciárias é possível com o auxílio de catalisadores. Desse modo, os endurecedores mais comuns são aqueles contendo aminas primárias, como o trietilenotetramina (TETA) [PETRIE, 2006; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

Sistemas envolvendo aminas alifáticas curam relativamente rápido, não necessitam de temperaturas muito altas para a cura ocorrer e, quando curados, apresentam boa resistência química. Já aqueles sistemas contendo outras aminas, como as cicloalifáticas e as aromáticas, geralmente necessitam de temperaturas de cura mais elevadas, já que são menos reativos, porém apresentam maiores tempos de gel. De todo modo, é comum que etapas de pós-cura, realizadas a temperaturas um pouco mais altas e por curtos intervalos de tempo, sejam realizadas, uma vez que essas permitem que uma estrutura com maior densidade de reticulação e, portanto, melhor performance do material final sejam alcançados [PETRIE, 2006].

O agente de reticulação (ou endurecedor) irá determinar o grau de reticulação do polímero curado, bem como os tipos de ligações químicas que estarão presentes e, portanto, sua escolha vai depender tanto dos requisitos de utilização do material final, quanto das exigências de processamento.

Um parâmetro comumente utilizado na determinação da formulação de polímeros epoxídicos é o chamado equivalente peso epóxi (EEW), que pode ser definido como a massa, em gramas, de resina que contém um equivalente epóxi, ou seja, um anel C-O-C. O EEW permite determinar corretamente a quantidade necessária de agente de cura a ser adicionada ao sistema, para que a reação de reticulação ocorra de forma estequiométrica e, portanto, as propriedades do polímero final sejam otimizadas ao máximo [PETRIE, 2006].

2.2 - Nanotubos de carbono

Diversas formas alotrópicas do carbono descobertas, isoladas e caracterizadas recentemente, como o grafeno, o fulereno e os nanotubos de carbono, vêm revolucionando a ciência de materiais nas últimas décadas. O grafeno pode ser entendido como uma única camada gráfitica, formada apenas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados de forma hexagonal. Esse material é tido como o mais fino material conhecido, uma vez que possui espessura de um átomo (0,34 nm) e, portanto, pode ser considerado uma estrutura bidimensional. Isso faz com que o grafeno possua propriedades intrínsecas extraordinárias e, dessa forma, seja um material também muito atrativo para uma infinidade de aplicações potenciais [KUILLA *et al*, 2010]. Conceitualmente, o grafeno é a unidade básica estrutural para diferentes sólidos covalentes alotrópicos do carbono, como o grafite, os nanotubos de carbono e o fulereno, como ilustrado na Figura 3. O grafite é formado por uma determinada quantidade de folhas de grafeno empilhadas, enquanto que o fulereno, de dimensão zero, pode ser entendido como uma folha de grafeno embrulhada, formando uma esfera. Já o enrolamento de uma folha de grafite ao longo de uma dada direção pode produzir uma estrutura correspondente a um nanotubo de carbono [KUILLA *et al*, 2012].

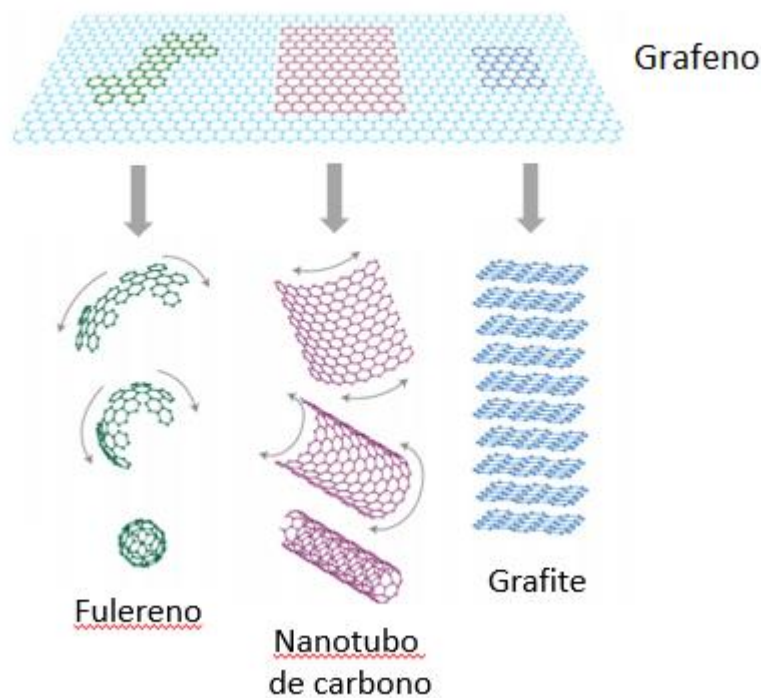


Figura 3. Diagrama ilustrando a formação conceitual de diferentes sólidos alotrópicos do carbono [Adaptado de KUILLA *et al*, 2012].

Desse modo, os nanotubos de carbono podem ser definidos como estruturas cilíndricas de diâmetros nanométricos, contendo uma rede hexagonal de átomos de carbono de hibridização sp^2 . Esses materiais podem ser classificados quanto ao

número de camadas que possuem: quando sua formação é entendida como o enrolamento de apenas uma folha de grafeno sobre si, é classificado como nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT, do inglês *single walled carbon nanotube*); já quando diversas folhas de grafeno são enroladas sobre si de forma concêntrica, é classificado como nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi walled carbon nanotube*) [DRESSELHAUS & DRESSELHAUS, 1997].

O fato de NTCs apresentarem uma elevada razão de aspecto, isto é, um comprimento ao longo de seu eixo tubular muitas ordens de grandeza maior do que seu diâmetro, os classificam como estruturas carbonosas unidimensionais, o que faz com que esses materiais apresentem propriedades físicas incomuns, despertando grande interesse nas mais diversas aplicações [LAVALL *et al*, 2010].

Parte desse grande interesse se dá pelas altíssimas propriedades térmicas e mecânicas que esses materiais exibem. Os MWCNT apresentam módulo de *Young* na ordem de 0,27-0,95 TPa e resistência a tração de 11-63 GPa, sendo cerca de 100 vezes mais resistentes do que o aço [YU *et al*, 2000]. Com relação às propriedades térmicas, os dados teóricos e experimentais indicam que a condutividade térmica tanto dos SWCNT como dos MWCNT está entre 1750 e 5800 W/mK [BERBER *et al*, 2000].

Os nanotubos de carbono foram descritos pela primeira vez por IJIMA (1991) e, desde então, inúmeros trabalhos têm sido divulgados na literatura científica, como potencial material para aplicação nas mais diversas áreas, sendo um tema atual em ciência e tecnologia [DE VOLDER *et al*, 2013].

Na área médica, por exemplo, nota-se que os NTCs vem sendo largamente estudados. RABTI e colaboradores (2016) apresentaram os avanços recentes na utilização de nanotubos de carbono e grafeno funcionalizados para a produção de dispositivos personalizados de assistência médica. Já TAI e colaboradores (2016) realizaram um estudo de materiais multifuncionais auto-monitorados envolvendo fibras poliméricas modificadas com nanotubos de carbono, para utilização como faixas para curativos ou talas. SHARMA e colaboradores (2016) avaliaram o efeito da funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em sua potencial aplicação como carreador de fármacos.

Na área de energia, uma enorme quantidade de trabalhos recentes envolvendo NTCs também têm sido publicados. Apenas para exemplificar alguns: supercapacitores contendo MnO₂ e nanotubos de carbono foram sintetizados e avaliados por WANG e colaboradores (2016), apresentando alta performance. Já ZHANG e colaboradores (2016) também prepararam compósitos contendo nanotubos de carbono para aplicação como eletrodos flexíveis em células solares. Nosso grupo no DQ-UFMG também tem produzido nessa área: ALVES e colaboradores (2016) prepararam supercapacitores cujos eletrodos envolviam um híbrido covalente entre MWCNT e o polímero conjugado poli(3-hexiltiofeno), que levou a aumentos na capacitância específica. TRIGUEIRO e colaboradores (2016) prepararam nanocompósitos envolvendo nanofolhas de grafeno e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para serem usados como eletrodos em supercapacitores flexíveis.

Em compósitos estruturais, também é observado um número gigantesco de trabalhos que utilizam os NTCs como aditivos. Apenas para indicar referências recentes: a influência da funcionalização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas nas propriedades mecânicas de nanocompósitos baseados em polimetilmetracrilato foram avaliadas por ZAMFIROVA e colaboradores (2016). Já DE PAULA e colaboradores (2014) estudaram a influência de nanotubos de carbono de paredes múltiplas nas propriedades mecânicas e reológicas de pastas de cimentos, cujos nanotubos são crescidos diretamente no clínquer.

Devido às suas características químicas, os NTCs em sua forma pura apresentam uma superfície extremamente apolar e inerte, o que impede que eles tenham interações satisfatórias com o meio em que estão inseridos, além de tenderem a se agrupar, formar aglomerados, o que em muitas aplicações é bastante desfavorável [CHEN *et al*, 2012; CHIANG *et al*, 2011]. De modo a minimizar essas limitações, estratégias envolvendo tanto a funcionalização covalente de nanomateriais de carbono quanto a não covalente têm sido largamente exploradas, buscando-se alcançar grau de dispersão e interação aditivo-matriz adequados, para que propriedades do produto final possam ser melhoradas [PASCAULT & WILLIAMS, 2010; BOSE *et al*, 2010; ATIF *et al*, 2016].

Na funcionalização não covalente, moléculas anfifílicas, como os surfactantes, são anexadas à superfície dos nanomateriais de carbono, por meio de revestimento. Nesse caso, o ancoramento dessas moléculas na superfície do NTC se dá apenas por meio de interações secundárias como de van der Waals e, portanto, a estrutura do nanomaterial é preservada. Assim, as repulsões eletrostáticas criadas, bem como efeitos de impedimento estérico, previnem que os nanomateriais se reagrupem, além de conferir maior compatibilidade desses materiais com certos tipos de matrizes e solventes [PASCAULT & WILLIAMS, 2010; BOSE *et al*, 2010; ATIF *et al*, 2016].

Já na funcionalização covalente, moléculas são incorporadas à estrutura dos nanomateriais de carbono, por meio de ligações covalentes. Nesse tipo de funcionalização, tais moléculas são ligadas à superfície dos nanomateriais com o objetivo não só de inibir a agregação, mas de permitir que essas moléculas possam se comportar como uma espécie de agente de ligações subsequentes como a cura no caso do epóxi, e assim também participar da reticulação do sistema. Porém, a funcionalização covalente provoca defeitos na superfície dos nanomateriais, levando a diminuições em propriedades térmicas, mecânicas e elétricas desses materiais [PASCAULT & WILLIAMS, 2010; BOSE *et al*, 2010; ATIF *et al*, 2016].

Uma parte significativa das rotas de funcionalização dos nanomateriais de carbono tem a oxidação de suas superfícies como primeira etapa. Essa funcionalização é chamada de 1ª geração e, no caso dos NTCs, pode ser realizada por meio da utilização de ozônio, tratamentos com plasma, bem como por meio de ácidos fortes. A oxidação mais empregada é a por meio de tratamento ácido, e geralmente envolve a utilização de ácido sulfúrico, ácido nítrico ou uma mistura desses. Esse tipo de oxidação permite que na superfície dos nanotubos sejam inseridos principalmente grupamentos oxigenados como carboxilas, carbonilas e hidroxilas. Esse tipo de

funcionalização é de extrema importância na modificação química de nanomateriais, uma vez que o fato de grupos –COOH terem sido inseridos à superfície dos NTCs, permite que as mais diversas funcionalizações subsequentes sejam realizadas por meio desse sítio ativo, possibilitando que outros tipos de moléculas sejam ligadas aos nanomateriais de carbono [WEPASNICK *et al*, 2010; PASCAULT & WILLIAMS, 2010].

É bastante comum que, após a oxidação dos NTCs, posteriores funcionalizações sejam realizadas. As chamadas funcionalizações de 2ª geração permitem melhorar a qualidade da interface aditivo-matriz em compósitos poliméricos, além de alterar significativamente a solubilidade desses materiais em muitos solventes. SILVA e colaboradores (2012) realizaram esse tipo de funcionalização, envolvendo a incorporação de moléculas de trietilenotetramina às paredes de NTC oxidados. Os autores observaram que a amino-funcionalização alterou significativamente propriedades de superfície dos NTCs, como a hidrofobicidade desses materiais, entre outras.

No caso de compósitos envolvendo resina epóxi, as funcionalizações mais utilizadas são aquelas envolvendo grupamentos amina [SPITALSKY *et al*, 2010; POTTS *et al*, 2011]. Isso porque se acredita que esses grupos covalentes aminados modificam as propriedades de empilhamento dos NTCs, possivelmente pela alteração da ligação de hidrogênio e, portanto, tendem a desagregar os tubos. Além disso, a amino-funcionalização tem impactos significativos na adesão dos NTCs com a matriz polimérica, uma vez que os grupamentos amina são, teoricamente, capazes de se ligar covalentemente à matriz epoxídica. A engenharia da interface aditivo-matriz é nesses casos favorecida, podendo refletir em ganhos de propriedades [BOSE *et al*, 2010; KUILLA *et al*, 2010].

Até o momento, não há um consenso na comunidade científica sobre quais seriam as reais interações entre as cadeias poliméricas epoxídicas e os grupos funcionais anexados à superfície de nanomateriais de carbono [EDWARDS *et al*, 2013]. Aumentos em propriedades mecânicas e térmicas de compósitos envolvendo epóxi e nanomateriais de carbono modificados são comumente relacionados às interações aditivo-matriz, que podem estar relacionados à formação de ligações covalentes entre esses materiais [DA SILVA *et al*, 2014; VERTUCCIO *et al*, 2015; ZEHUA *et al*, 2012; SHEN *et al*, 2007; CHEN *et al*, 2008]. Já outros pesquisadores propõem que as interações entre nanomateriais de carbono e epóxi são apenas de caráter eletrostático [KIM *et al*, 2010]. Apesar de alguns esforços terem sido vistos na busca por estudos experimentais que esclareçam como realmente ocorrem essas interações, a determinação do calor de reação entre nanomateriais de carbono modificados e a resina epóxi ainda tem sido muito pouco explorada.

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é uma alternativa promissora no monitoramento in situ do calor das reações citadas. Essa é uma análise térmica em que se mede a energia necessária para manter nula a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, em uma das possíveis estruturas da máquina. Assim, durante uma transformação na amostra, um sistema de controle fornece mais energia para a

amostra ou para a referência, dependendo dessa transformação ser endotérmica ou exotérmica [MONTEIRO *et al*, 2001; BERNAL *et al*, 2002]. Na DSC, basicamente três tipos de transformações podem ser observados: transformações exotérmicas, endotérmicas, além de transições de segunda ordem. Com os dados coletados, podem ser determinadas temperaturas de fusão, de cristalização ou de transição vítrea, além de capacidade calorífica e variações de entalpia (ΔH) [MONTEIRO *et al*, 2001]. As variações de entalpia que ocorrem em cada transformação estão relacionadas às áreas sob os picos das curvas DSC [MONTEIRO *et al*, 2001; BERNAL *et al*, 2002]. Desse modo, pode ser determinado o ΔH de uma possível reação em um sistema constituído exclusivamente pelo aditivo e a matriz polimérica, sem a presença de agente de cura.

A reação interfacial entre as funcionalizações de nanotubos de aluminossilicatos modificados com dietilenotetramina e a resina epóxi foi avaliada por ZHANG e colaboradores (2014) por DSC, utilizando um procedimento de rampa de aquecimento na DSC [ZHANG *et al*, 2014]. Nesse caso, foram preparadas misturas entre resina epóxi e nanotubos de aluminossilicatos funcionalizados ou não, sem a presença de agente de cura. As curvas DSC obtidas pelos autores estão apresentadas na Figura 4, observa-se um pico exotérmico apenas para a amostra contendo nanotubos de aluminossilicatos funcionalizados com dietilenotetramina.

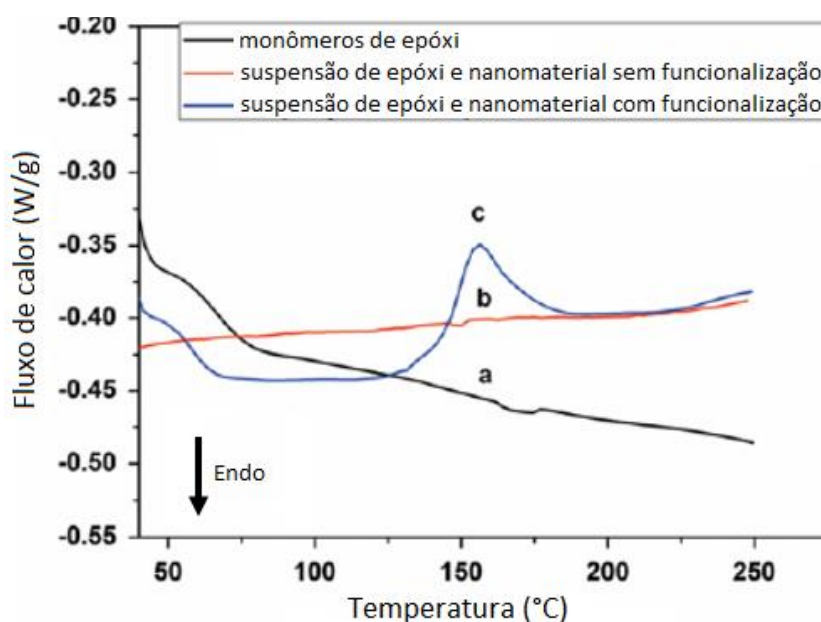


Figura 4. Curvas DSC de suspensões epóxi/nanotubos de aluminossilicatos, preparadas por ZHANG *et al*, 2014: (a) monômeros de epóxi; (b) suspensão contendo resina epóxi e nanotubos de aluminossilicatos sem funcionalização; (c) suspensão contendo resina epóxi e nanotubos de aluminossilicatos funcionalizados [Adaptado de ZHANG *et al*, 2014].

Esses resultados de DSC da Figura 4 indicam que uma ligação covalente entre o nanomaterial funcionalizado e o polímero foi formada, possibilitando que ganhos de propriedades sejam obtidos. Foram observados aumentos de até 28% na resistência a flexão, 98% no módulo de elasticidade, além de 474% na resistência ao impacto e

180% na tenacidade, comparando com a resina pura. No entanto, uma leve queda na T_g foi observada, que pode estar relacionada com a interferência dos nanomateriais na formação da reticulação do polímero [ZHANG *et al*, 2014].

Já a interface aditivo-matriz em compósitos contendo resina epóxi e nanopartículas de magnetita funcionalizada com polianilina foi estudada pela mesma técnica por GU e colaboradores (2012). Após a funcionalização dessas nanopartículas, bem como a caracterização de sua morfologia, estrutura química e estabilidade térmica, amostras foram preparadas envolvendo a mistura de resina epóxi e as nanopartículas de magnetita funcionalizadas com polianilina ou resina epóxi e nanopartículas de polianilina, sem a presença de agente de cura. Essas amostras preparadas foram levadas para medidas na DSC, envolvendo procedimentos com rampas de aquecimento e isotermas, numa tentativa de avaliar a ocorrência de possíveis reações de superfície em diferentes amostras. Os autores observaram que apenas as amostras contendo polianilina, seja na forma de nanopartícula ou como um grupo funcional da magnetita modificada, apresentaram um evento exotérmico em $\sim 110^\circ\text{C}$ na curva DSC. Esse fato foi atribuído à capacidade da polianilina, na forma de grupo funcional, de reagir covalentemente com a matriz epoxídica durante a formação de um compósito, permitindo que a interação aditivo-matriz seja melhorada e, portanto, propriedades mais satisfatórias sejam alcançadas. Para a amostra contendo nanopartículas de magnetita funcionalizadas com polianilina, observou-se aumentos de até 7°C na T_g , 16% na resistência a tração, bem como ganhos na estabilidade térmica e no módulo de elasticidade [GU *et al*, 2012].

Aliado a outras técnicas de análise térmica, bem como de microscopias e espectroscopias, uma melhor compreensão do mecanismo envolvido na interação aditivo-matriz pode ser alcançada, além das características e propriedades do sistema estudado, o que é bastante relevante para o desenvolvimento da química e engenharia de materiais.

2.3 – Nanocompósitos poliméricos

Os compósitos são materiais multicomponentes, cuja composição apresenta pelo menos dois constituintes (ou duas fases) com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas. Essa combinação permite que um material de propriedades únicas seja formado, as quais não podem ser obtidas quando esses constituintes atuam de forma isolada. Desse modo, dependendo do compósito preparado, combinações incomuns de propriedades como resistência mecânica, resistência química, desempenho em temperaturas elevadas, entre outras, podem ser alcançadas [ASKELAND & PHULÉ, 2011; ASHBY *et al*, 2007].

A formação de um compósito pode se dar pela combinação de vários componentes de diversas naturezas, que podem ser metálicas, cerâmicas, poliméricas, entre outras, o que permite que esses tipos de materiais possam ser utilizados em inúmeras aplicações, como na área médica [JOHNSON *et al*, 2011], de construção civil

[DE PAULA *et al*, 2014; ASKELAND & PHULÉ, 2011], na área ambiental [SREEPRASAD *et al*, 2011], entre outras.

Os nanocompósitos podem ser definidos como aqueles materiais compósitos em que pelo menos um de seus componentes possui ao menos uma dimensão em escala nanométrica. Nesse caso, esses componentes que possuem alguma dimensão em escala nano recebem o nome de fase dispersa, enquanto que o meio em que estão distribuídos é denominado fase matriz [ASKELAND & PHULÉ, 2011].

Nanocompósitos poliméricos com base em uma série de nanopartículas, como os NTC e o grafeno, têm sido amplamente estudados, desde 1994 [AJAYAN *et al*, 1994]. Esses tipos de aditivos podem ser incorporados em muitos sistemas poliméricos, como em poliuretanos [YADAV *et al*, 2013], polipropileno [AN *et al*, 2012], poliéster [BORA *et al*, 2013], poliestireno [FANG *et al*, 2009], entre outros [KUILA *et al*, 2010; BOSE *et al*, 2010].

Essa é uma das mais promissoras áreas da nanotecnologia, uma vez que a obtenção de materiais de elevado desempenho e até multifuncionais, que podem ser úteis para os mais diversos setores industriais, apresenta elevado potencial. Isso porque a adição de pequenas porcentagens de NTCs pode melhorar acentuadamente o desempenho de materiais, permitindo que peças mais resistentes, leves e de maior vida útil possam ser produzidas [BYRNE *et al*, 2010]. Além disso, a elevada razão de aspecto desses aditivos faz com que sejam candidatos mais eficientes como agente de reforço do que as fibras ou outros materiais micrométricos [MA *et al*, 2010].

Porém, o principal desafio da área é garantir a transferência das excelentes propriedades dos NTCs para os polímeros para que seja possível alcançar melhorias em propriedades nos compósitos, o que está diretamente relacionado principalmente com a dispersão desses aditivos no polímero hospedeiro, bem como interações interfaciais entre eles. Mesmo após tantos anos de pesquisa, dificuldades associadas a esses parâmetros ainda vem sendo comumente encontradas, impedindo que o total potencial desses materiais como agente de reforço seja alcançado [MA *et al*, 2010].

A alta razão de aspecto e, portanto, alta área superficial dos nanomateriais de carbono faz com que a tarefa de realizar sua dispersão de forma homogênea seja muito mais difícil do que dispersar aditivos micrométricos, por exemplo. Isso porque, na adição de uma mesma porcentagem em volume de aditivo, a quantidade de partículas nanométricas adicionadas é muito maior, o que faz com que a dispersão individual dessas partículas de forma uniforme seja complicada de alcançar.

Caso uma dispersão satisfatória não seja alcançada, o comportamento mecânico dos compósitos é afetado de forma drástica. Isso porque, além de impedir que melhorias em propriedades sejam obtidas, por afetar a transferência de carga aditivo-matriz, os agregados ali presentes agem como concentradores de tensão, levando a diminuições na resistência a tração e na deformação do material final [BYRNE *et al*, 2010]. Assim, agregados são entendidos como defeitos na estrutura do compósito, sendo um parâmetro determinante na avaliação da qualidade do material desenvolvido.

Outro parâmetro decisivo no desempenho mecânico dos compósitos é a interação nanomaterial-polímero. Caso essa interação seja adequada, uma boa interface entre os componentes do compósito é alcançada, garantindo que uma boa transferência de carga entre o aditivo e o polímero hospedeiro possa ser realizada e, portanto, que o material final apresente bom desempenho.

A síntese e caracterização de nanocompósitos baseados em resina epóxi e nanomateriais de carbono não funcionalizados é relatada em vários trabalhos. Neles, é comum observar uma diminuição de propriedades térmicas e mecânicas importantes dos nanocompósitos. CHA e colaboradores (2016) observaram que o uso de MWCNT na confecção de nanocompósitos poliméricos levou a uma diminuição tanto na resistência a tração quanto na deformação, devido a pobre dispersão e interação interfacial que esses materiais apresentam com a matriz. Além disso, em alguns casos essas diminuições também podem estar ligadas ao uso de surfactantes [FIDELUS *et al*, 2005] ou solventes [WANG *et al*, 2006; TAO *et al*, 2006], que são necessários para que a dispersão desses materiais não funcionalizados seja possível. Porém, apesar de permitir que uma dispersão satisfatória seja alcançada, a presença de surfactantes e resíduos de solventes no meio pode comprometer drasticamente as propriedades do sistema.

A funcionalização química de nanomateriais de carbono, com a inserção de funções oxigenadas, entre outros grupamentos, é, portanto, uma das mais promissoras estratégias na preparação de nanocompósitos poliméricos. Isso porque ela permite que seja alcançada tanto boa interação interfacial entre os componentes do compósito quanto um elevado grau de dispersão dos nanomateriais na matriz [MA *et al*, 2010; BYRNE *et al*, 2010].

Para citar alguns exemplos: A funcionalização de MWCNTs com cadeias epoxídicas levou a ganhos de até 36% na resistência ao cisalhamento e 50% na resistência a tração de compósitos epóxi/NTCs [SYDLIK *et al*, 2013]. MA e colaboradores (2010) produziram compósitos epóxi/NTCs amino-funcionalizados que apresentaram aumentos de 22% na resistência a flexão e 24% no módulo, os quais foram atribuídos à uma boa dispersão, combinado com forte adesão aditivo-matriz. Já SILVA e colaboradores (2015) observaram que propriedades como resistência a tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto, apresentaram melhoras importantes para compósitos envolvendo resina epóxi/MWCNT funcionalizados com TETA.

Além disso, as propriedades mecânicas de nanocompósitos são influenciadas significativamente pela razão de aspecto do aditivo. Essa deve ser suficientemente alta para que a transferência de carga para a matriz polimérica seja máxima e, portanto, ganhos em propriedades sejam alcançados [MA *et al*, 2010]. AYATOLLAHI e colaboradores (2011) avaliaram o efeito de NTCs com diferentes razões de aspecto nas propriedades mecânicas e elétricas de compósitos epóxi/MWCNT. Os autores observaram que NTCs com razão de aspecto maiores do que 100 levavam a melhorias mais significativas em propriedades como módulo de elasticidade, resistência a tração e tenacidade à fratura. Esse tema também foi investigado por MARTONE e colaboradores (2011).

Dentre diversos polímeros, o epóxi é o mais utilizado como matriz hospedeira em compósitos poliméricos. Além de apresentar larga faixa de possíveis aplicações devido às suas superiores características ajustáveis, esses materiais despertam grande interesse principalmente para fins estruturais [ATIF *et al*, 2016].

Desse modo, os nanocompósitos baseados em resina epóxi/NTC têm sido largamente estudados visando a sua utilização como potenciais materiais em aplicações estruturais e elétricas. Esse tipo de compósito foi primeiramente relatado por AJAYAN e colaboradores (1994) e, desde então, grandes esforços vêm sendo realizados para se conseguir sintetizar materiais desse tipo com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas melhoradas de maneira reproduzível.

Para fornecer um panorama geral, a Tabela 1 foi confeccionada a partir da análise de 37 artigos, encontrados em bases de dados científicos, que apresentam a avaliação do comportamento mecânico, por meio de ensaios de Tração e/ou Flexão, de compósitos envolvendo epóxi/NTCs [KATTI *et al*, 2016; AYATOLLAHI *et al*, 2011; CHA *et al*, 2016; CHEN *et al*, 2008; GKIKAS *et al*, 2012; GOJNY *et al*, 2004; KOO *et al*, 2014; LI *et al*, 2008; MEI *et al*, 2016; MOCHALIN *et al*, 2011; MONTAZERI *et al*, 2010; MONTAZERI *et al*, 2011; STARKOVA *et al*, 2012; SUAVE *et al*, 2009; SYDLIK *et al*, 2013; TSENG *et al*, 2007; VAHEDI *et al*, 2014; YAPING *et al*, 2006; MA *et al*, 2010; HERNÁNDEZ-PÉREZ *et al*, 2008; YANG *et al*, 2009; GUO *et al*, 2007; ZHU *et al*, 2003; SONG *et al*, 2005; GUO *et al*, 2009; WANG *et al*, 2012; ZHOU *et al*, 2007; ZHOU *et al*, 2008; CHEN *et al*, 2013; DA SILVA *et al*, 2015; LUO *et al*, 2012; SHEN *et al*, 2007; THEODORE *et al*, 2011; WANG *et al*, 2006; TANG *et al*, 2011; GOJNY *et al*, 2005; JIMÉNEZ-SUÁREZ *et al*, 2012]. Nessa tabela, são apresentados os números de artigos que relatam porcentagens de aumentos em propriedades como resistência à tração ou à flexão, bem como módulo de elasticidade, em uma dada faixa. É importante ressaltar que os aumentos aqui apresentados correspondem aos melhores resultados que cada artigo alcançou. Observa-se que a maioria dos relatos envolve porcentagens de variação dessas propriedades em torno de até 40%.

Tabela 1. Distribuição de percentual de aumentos em algumas propriedades mecânicas, apresentados em artigos científicos.

| Aumentos | Resistência a tração ou a flexão | Módulo de elasticidade |
|-----------------|---|-------------------------------|
| 0 - 20 | 16 | 16 |
| 20 - 40 | 13 | 11 |
| 40 - 60 | 4 | 2 |
| 60 - 80 | 2 | - |
| 80 - 100 | 1 | 1 |
| > 100 | 1 | 1 |

2.4 - Ensaio mecânicos

2.4.1 Tração e Flexão

Os ensaios mecânicos de tensão-deformação consistem basicamente na deformação de um corpo de prova a uma taxa constante, enquanto é medida a força necessária para que isso ocorra. Dependendo da direção em que a solicitação é aplicada, diferentes ensaios podem ser realizados (Figura 5): caso a força aplicada seja de forma uniaxial ao longo do eixo maior de um corpo de prova, pode-se realizar ensaios de tração ou de compressão; caso a força seja paralela ao plano de suporte do corpo de prova, ensaios de cisalhamento ou torção podem ser feitos; e caso a configuração do ensaio seja em dois ou três apoios, é possível realizar ensaios de flexão [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006].

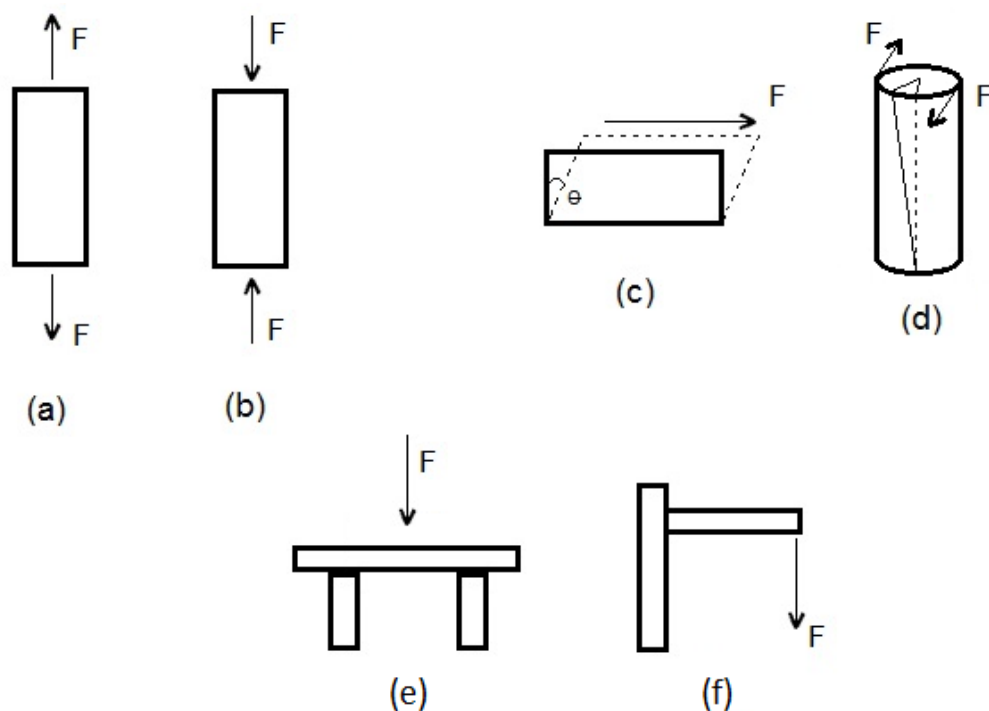


Figura 5. Representação dos tipos de sollicitação mecânica: (a) tração; (b) compressão; (c) cisalhamento; (d) torção; (e,f) flexão. Adaptado de [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006]

Independentemente do tipo de sollicitação mecânica aplicada, os testes mecânicos podem ser realizados tanto na forma estática ou quasi-estática, quanto na forma dinâmica. Nos testes estáticos e quasi-estáticos, a força aplicada é unidirecional, enquanto que nos testes dinâmicos, há uma inversão da direção da carga aplicada por uma ou mais vezes [PEACOCK, 2006].

De toda forma, os fenômenos de tensão e deformação obedecem uma relação de causa-efeito para qualquer desses casos, isto é, na aplicação de uma carga mecânica, agindo em uma dada unidade de área, a resposta será sempre uma alteração de tamanho por unidade de comprimento. Caso essa deformação seja reversível, de modo que as dimensões do corpo de prova não tenham sido alteradas permanentemente, é chamada de deformação elástica. Nesse caso, ela só

permanecerá enquanto a tensão estiver sendo aplicada, e a deformação gerada é proporcional a essa tensão aplicada. O fator de proporcionalidade é denominado módulo de Young ou módulo de elasticidade, e está relacionado à energia necessária para que ocorram variações do ângulo e da distância das ligações entre as cadeias e, portanto, indica a rigidez do material. Por outro lado, quando a deformação é permanente, tem-se uma deformação plástica, que pode ser entendida como o rompimento de interações intermoleculares, bem como rompimento de ligações químicas [CALLISTER JR., 2008; CANEVAROLO JR., 2002].

Dentre os ensaios de tensão-deformação, o ensaio de tração é o mais utilizado. Esse consiste em submeter um corpo de prova a uma carga mecânica unidirecional que aumenta gradativamente, sendo alongado a uma velocidade constante, geralmente até o seu rompimento, ou até que um desejado nível de deformação seja alcançado [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006]. Durante o ensaio, a carga aplicada a cada instante, bem como os alongamentos resultantes são medidos, e depois convertidos, respectivamente, a tensão e deformação de engenharia. Essa conversão é como uma normalização dos valores de força e deslocamento, e se faz necessária para eliminar possíveis efeitos relacionados às dimensões de cada corpo de prova ensaiado [CALLISTER JR., 2008].

Ao final do ensaio, parâmetros como o limite de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do material analisado podem ser determinados, entre outros. O limite de resistência a tração é a máxima tensão de engenharia obtida no ensaio. Desse modo, é uma informação útil quando se avalia se um determinado material é adequado ou não para uma dada aplicação. Já o alongamento na ruptura é a deformação na qual o polímero fratura, e depende fortemente do tipo de polímero analisado e das condições de processamento [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006].

Já nos ensaios de flexão, a sollicitação mecânica do corpo de prova geralmente se dá como mostrado na Figura 6.

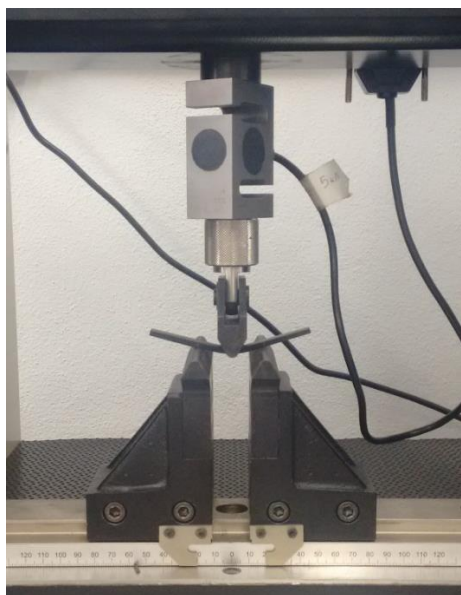


Figura 6. Exemplo de um ensaio de flexão em três apoios.

Assim como nos ensaios de tração, a força aplicada também é unidirecional, aumentando a uma taxa constante de deformação, até a ruptura ou até que uma dada deformação seja atingida. Desse modo, consegue-se determinar parâmetros como a resistência à flexão, deformação na ruptura e módulo de flexão, que são obtidos com o auxílio das equações 1, 2 e 3 [ASTM D790-15]:

$$\text{Tensão de flexão } (\sigma) = \frac{3.PL}{2.bd^2} \quad (1)$$

$$\text{Deformação de flexão } (\varepsilon) = \frac{6.Dd}{L^2} \quad (2)$$

$$\text{Módulo de elasticidade } (Eb) = \frac{m.L^3}{4.bd^3} \quad (3)$$

em que P é a força aplicada, L é a distância entre os suportes inferiores, b e d são respectivamente a largura e a espessura do corpo de prova, D é o deslocamento observado e m é a inclinação da curva tensão-deformação na região elástica.

2.4.2 Nanoindentação

A nanoindentação é uma técnica que vem sendo cada vez mais utilizada para estudos de propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos, já que permite que tanto o módulo de elasticidade quanto a dureza do material sejam determinados, por meio da obtenção de curvas de força-profundidade. Essa é uma técnica que não necessita da utilização de corpos de prova com dimensões específicas, sendo, portanto, uma análise muito útil em situações em que há pouco material disponível, ou não se pode submeter a amostra a ensaios destrutivos [FERNANDES *et al*, 2010]. Além disso, é uma técnica relevante no contexto de nanocompósitos por permitir avaliar propriedades na superfície (até 1 µm de profundidade) e com resolução lateral nanométrica.

Na nanoindentação, uma força controlada é aplicada na amostra por um indentador, de dimensões nanométricas conhecidas, que penetra na superfície do material até uma dada profundidade. Após manter a força aplicada constante por um tempo, o indentador é removido, deixando uma marca na amostra (Figura 7).

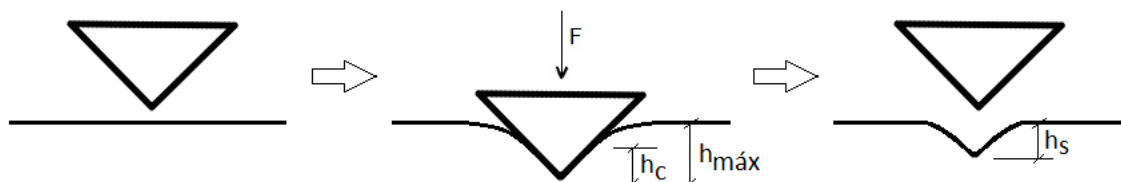


Figura 7. Representação das etapas que ocorrem em um ensaio de nanoindentação.

Segundo o método de Oliver- Pharr [OLIVER & PHARR, 1992], o módulo de elasticidade (E) pode ser calculado a partir do módulo de elasticidade reduzido (Er), dado pela equação 4:

$$Er = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\beta\sqrt{A}} \quad (4)$$

em que S é a rigidez do material, obtida a partir da inclinação da porção de descarga da curva força-profundidade; β é uma constante relacionada com a geometria da ponta de indentação; e A é a área residual de indentação.

O módulo de elasticidade reduzido leva em consideração as deformações sofridas pelos indentadores que não são perfeitamente rígidos. Desse modo, pode-se calcular o valor de E :

$$\frac{1}{Er} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (5)$$

em que E_i é o módulo de elasticidade do indentador, ν é razão de Poisson da amostra e ν_i é a razão de Poisson do indentador [FERNANDES *et al*, 2010].

Já a dureza do material está relacionada com sua deformação plástica, e pode ser calculada pela equação 6:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{A} \quad (6)$$

em que $P_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima aplicada e A é a área residual de indentação. Essa área depende da geometria da ponta de indentação, bem como da profundidade de contato (h_c), que é dada por:

$$\begin{aligned} h_{m\acute{a}x} &= h_c + h_s \\ h_s &= \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \\ h_c &= h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P_{m\acute{a}x}}{S} \end{aligned} \quad (7)$$

em que $h_{m\acute{a}x}$ é o deslocamento total do indentador, h_s é o deslocamento da superfície na região de contato e ε é uma constante relacionada à geometria do indentador.

Desse modo, considerando a utilização de uma ponta de indentação piramidal do tipo Berkovich, temos que:

$$\begin{aligned} A &= 24,5 \cdot h_c^2 \\ H &= \frac{P_{m\acute{a}x}}{24,5 \cdot h_c^2} \end{aligned} \quad (8)$$

2.4.3 Impacto

Outro tipo de ensaio para avaliar o comportamento mecânico de polímeros é o ensaio de impacto. Esse é útil para determinar as características de fratura dos materiais, e consistem na colisão de um martelo pendular a um corpo de prova, geralmente contendo um entalhe controlado, em formato de V. Após o martelo ser liberado de uma posição elevada, a amostra é atingida, sendo a carga aplicada por meio de um impacto instantâneo. Com isso, o corpo de prova é fraturado, e o martelo segue seu percurso, até se elevar a uma determinada altura. Levando em consideração a diferença entre essas alturas inicial e final, determina-se a resistência ao impacto do material. Esse ensaio, portanto, mede a energia de impacto absorvida, e pode ser do

tipo Charpy ou Izod (Figura 8). A maneira com que o corpo de prova é apoiado no equipamento, bem como a geometria do martelo que realizará a colisão, são basicamente as principais diferenças entre os dois tipos [CALLISTER JR., 2008; PEACOCK, 2006].

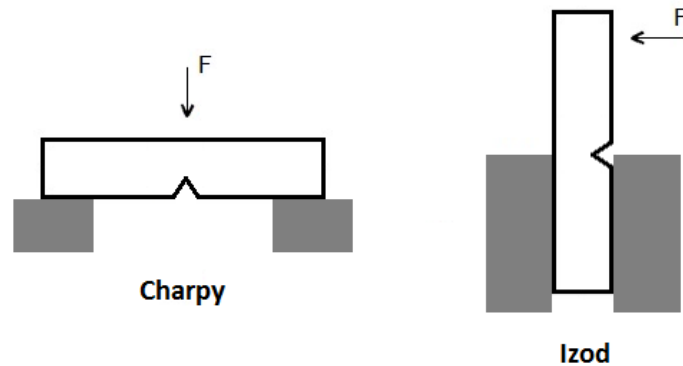


Figura 8. Tipos de ensaios de impacto.

Os ensaios de impacto foram primeiramente estabelecidos para suprir algumas limitações dos ensaios de tração quanto à avaliação das características de fratura dos materiais. Isso porque em alguns casos, condições severas relacionadas à possibilidade da ocorrência de fratura, como a utilização de altas taxas de deformação ou a deformações a baixas temperaturas, não são devidamente representados pela tração. Desse modo, os valores obtidos pelas medidas de tração não poderiam ser extrapolados com a finalidade de prever o comportamento na fratura. As medidas de impacto, por outro lado, são apenas de caráter qualitativo, uma vez que os valores absolutos obtidos não possuem muito significado. De toda forma, são bastante úteis para fins de comparação entre diferentes materiais [CALLISTER JR., 2008].

2.4.4 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os polímeros possuem um comportamento mecânico particular, uma vez que apresentam características viscoelásticas. Essa característica pode ser entendida como o resultado da combinação de uma fração com características elásticas, como de um sólido perfeitamente elástico, que armazena toda a energia na forma de energia potencial ao ser submetido a uma deformação; com uma fração com características viscosas, como de um fluido, que ao ser submetido a uma deformação, dissipa sob a forma de calor toda a energia utilizada [LUCAS *et al*, 2001; CANEVAROLO JR., 2002].

A DMA é uma técnica que permite estudar o comportamento viscoelástico de materiais, a contribuição elástica e a contribuição viscosa ao módulo podem ser desmembradas em duas componentes. Nessa técnica, uma deformação oscilatória, geralmente senoidal e com frequência angular $\omega = 2\pi f$, é aplicada ao corpo de prova. Esse irá responder com uma tensão também senoidal, que será medida em função da variação de temperatura ou da frequência (Figura 9) [LUCAS *et al*, 2001].

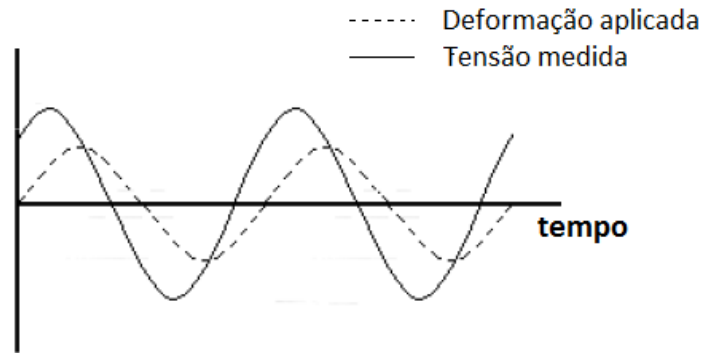


Figura 9. Representação de uma curva típica de deformação aplicada e tensão medida. Adaptado de [LUCAS *et al*, 2001].

Para materiais com comportamento elástico ideal, a deformação senoidal aplicada (γ) gera uma tensão resposta (σ) em fase com a deformação:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$\text{Se } E = \frac{\sigma_0}{\gamma_0}, \text{ então } \sigma = E\gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

em que γ_0 é a amplitude máxima da deformação [LUCAS *et al*, 2001].

Para materiais que apresentam um comportamento viscoso ideal, a deformação senoidal aplicada está 90° fora de fase com a tensão resposta. Desse modo:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{cos}(\omega t)$$

$$\text{Se } \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}, \text{ então } \sigma = \eta\omega\gamma_0 \text{cos}(\omega t) \quad (10)$$

em que η é a viscosidade do material e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação, sendo portanto igual a $d\gamma/dt$ [LUCAS *et al*, 2001].

Já para materiais que apresentam um comportamento viscoelástico linear, a deformação senoidal aplicada está fora de fase com a tensão resposta por um ângulo δ , em que ($0 \leq \delta \leq \pi/2$). Assim:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

$$\text{Logo, } \sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \text{cos}\delta + \sigma_0 \text{cos}(\omega t) \text{sen}\delta \quad (11)$$

Observa-se que nesse caso a tensão resposta é composta por duas componentes, sendo a primeira em fase com a deformação e, portanto, relacionada

com a energia elástica armazenada; e a segunda, 90° fora de fase com a deformação, e relacionada com a energia viscosa dissipada [LUCAS *et al*, 2001].

Calculando-se o módulo, pela divisão de cada uma dessas componentes da tensão pela deformação aplicada, temos:

$$\text{Módulo de armazenamento } (E') = \frac{\sigma_o \text{sen}(\omega t) \text{cos} \delta}{\gamma_o \text{sen}(\omega t)} \quad (12)$$

$$\text{Módulo de perda } (E'') = \frac{\sigma_o \text{cos}(\omega t) \text{sen} \delta}{\gamma_o \text{sen}(\omega t)} \quad (13)$$

A tangente de perda, $\tan \delta$, é definida como a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, e pode ser entendida como uma relação entre as energias dissipadas e armazenadas por ciclo. Esse é um parâmetro muito útil na caracterização de materiais poliméricos, pois a presença de picos na curva $\tan \delta$ x temperatura fornece informações sobre transições como a T_g , entre outras [LUCAS *et al*, 2001].

Outro parâmetro que pode ser calculado a partir dos dados obtidos pelas medidas de DMA é a massa molar média entre nós de reticulação de um polímero termorrígido, \overline{M}_c , que pode ser calculada pela equação a seguir:

$$\overline{M}_c = \frac{\rho RT}{G'} \quad (14)$$

$$\text{Se } G' = \frac{E'}{2(1 + \nu)}, \text{ então } \overline{M}_c = 2,84 \frac{\rho RT}{E'} \quad (15)$$

em que ρ é a densidade do sistema; G' é o módulo de armazenamento corrigido; R é a constante ideal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$); $T = T_g + 40 \text{ K}$ é a temperatura, em Kelvin; e ν é a constante de Poisson (0,42, para epóxi) [SALGUEIRO *et al*, 2006; FERRY, 1980].

3. Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo principal estudar as reações de superfície em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e avaliar a influência da adição de MWCNT quimicamente modificados nas propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos poliméricos de diferentes formulações de resinas epoxídicas.

Como objetivos específicos, buscou-se a:

- Modificação química dos NTCs e acompanhamento da troca de calor quando da reação NTC modificado-DGEBA;
- Caracterização das interações nanomaterial-DGEBA;
- Preparação de nanocompósitos poliméricos, utilizando para isso diferentes formulações de resinas epoxídicas;
- Avaliação da influência da adição dos NTCs nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais finais.

4. Parte experimental

4.1- Materiais

Foi utilizada uma resina epóxi baseada em diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA; MC 130), e dois endurecedores, baseados em trietilenotetramina (TETA; FD 129) e 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (IPD; FD 154), cujas estruturas estão apresentadas na Figura 10. Ambos materiais foram adquiridos da empresa Epoxyfiber (RJ, Brasil).

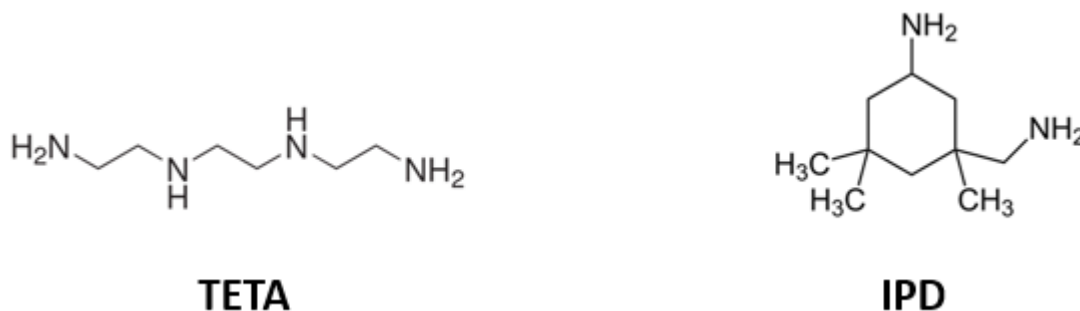


Figura 10. Representação estrutural do trietilenotetramina (TETA) e do 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (IPD).

Já os NTC utilizados foram produzidos pelo Laboratório de Síntese do CT Nanotubos/UFMG. Esses materiais são nanotubos de paredes múltiplas, com diâmetro externo entre 08 e 30 nm, comprimento entre 5 e 30 μm e pureza mínima de 95%, e foram denominados NTC-as grown.

Os demais reagentes utilizados foram: ácido sulfúrico P.A. (Fmaia), ácido nítrico P.A. (Synth), etanol P.A. (Dinâmica) e acetona P.A. (Neon).

4.2- Modificação Química dos NTC

Em um balão de 1 L com duas juntas esmerilhadas, adicionou-se 30 g de NTC-as grown, além de ácido sulfúrico e ácido nítrico, na proporção volumétrica de 3:1 (330 mL/110 mL). O sistema, sob refluxo, foi submetido a um banho de ultrassom a 70 °C por 30 min, juntamente com uma agitação mecânica com rotação de 530 rpm. A mistura resultante foi diluída para 2 L, sob banho de gelo, e filtrada em centrífuga de cesto, sendo lavada repetidamente com água destilada, até que fosse atingido pH 6. O material filtrado foi então seco em estufa a 100 °C por 12 horas, macerado em moinho automático por 3 min a 35 rpm, e denominado NTC-ox. Este procedimento foi otimizado pelo grupo do DQ-UFMG em trabalhos anteriores [CASTRO *et al*, 2016].

Para a funcionalização com trietilenotetramina (TETA), 1,0 g de NTC-ox e 450 mL de TETA foram adicionados a um balão de fundo redondo. Essa mistura foi levada a um reator micro-ondas (Start D, Milestone) operando numa potência de 120 W, a 120 °C por 30 min. Após a reação no micro-ondas, a solução resultante foi filtrada em funil de vidro sinterizado e lavada exaustivamente com etanol. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas, macerado e denominado NTC-TETA.

Para a funcionalização com 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (IPD), um procedimento similar foi adotado. Adicionou-se 1,0 g de NTC-ox e 450 mL de IPD a um balão de fundo redondo, que foi levado a um reator de micro-ondas (Start D, Milestone) operando numa potência de 120 W, a 100 °C por 30 min, sob purga de N₂. Passado esse tempo, a mistura reacional foi filtrada em funil de vidro sinterizado, lavada exaustivamente com etanol, e o sólido seco em estufa a 100 °C por 12 horas. Após ser macerado, o produto resultante foi denominado NTC-IPD.

Os procedimentos descritos para as funcionalizações com aminas são resultado de um estudo de otimização dos parâmetros operacionais, que é apresentado no Anexo A.

4.3- Determinação do calor de reação in-situ

Para identificar a possível formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais presentes nos NTC e a resina epóxi, foram realizados testes por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com esses componentes. Busca-se assim determinar o ΔH dessas possíveis reações. Esses testes envolveram a preparação rápida de uma mistura contendo apenas a resina DGEBA e cada um dos NTC modificados, numa concentração de 10% m/m. As misturas preparadas foram, então, levadas imediatamente ao equipamento de DSC e submetidas ao seguinte procedimento: estabilização em uma determinada temperatura; e, em seguida, isoterma por 2 h. A metodologia de análise desenvolvida foi definida após um amplo estudo de otimização das condições operacionais (Anexo B), para uma melhor detecção dos calores de reação.

Feitas as análises na DSC, cada uma das misturas resultantes foi retirada do cadinho da DSC, submetida a uma lavagem com 200 mL de acetona (bom solvente para DGEBA), filtrada sob vácuo em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) 0,45 μm e seca em estufa a 100 °C por 2 horas. Os sólidos resultantes foram denominados NTC-ox-ep, para as misturas feitas utilizando NTC-ox; NTC-TETA-ep, para as misturas feitas utilizando NTC-TETA; e NTC-IPD-ep, para as misturas feitas utilizando NTC-IPD. Neste caso, a terminação “ep” significa que a molécula da resina epoxídica DGEBA foi incorporada à superfície do nanomaterial de uma forma que será objeto de estudo neste trabalho.

4.4- Caracterização dos NTCs obtidos

As medidas de termogravimetria (TG) foram obtidas utilizando um equipamento TG Q5000 da TA *Instruments*. Para isso, cerca de 7 mg de cada uma das amostras foram aquecidos da temperatura ambiente até 900 °C, sob uma razão de aquecimento de 5 °C/min e atmosfera de ar sintético com fluxo de 25 mL/min. Também foram realizadas medidas sob atmosfera de N₂ para as amostras NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep.

Já as medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas em um equipamento Thermo Escalab 250Xi, tendo como fonte de

excitação um anodo de Al K α (E=1486,6 eV), pressão base na câmara de vácuo de 9,0 x 10⁻¹⁰ mbar e compensador de carga de ar ionizado. Os espectros foram ajustados com o auxílio do programa PEAKFIT 4.0, por meio de uma combinação de funções Gaussianas e Lorentzianas.

As medidas de espalhamento Raman foram obtidas num Microscópio Raman Confocal Alpha 300 R, da Witec, utilizando um laser de 633 nm, com potência de ~2,3 mW.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram adquiridas utilizando um equipamento *FEI TECNAI G2*, operando sob vácuo com feixe de elétrons (filamento de tungstênio) de 200 kV. Cada uma das amostras de nanotubos foi dispersa em 15 mL de etanol, com auxílio de um ultrassom de banho por 5 minutos. Em seguida, uma gota da dispersão foi depositada em uma grade de cobre/carbono, de poros de 200 mesh. As medidas foram feitas após as grades serem secadas em estufa a vácuo a 60°C por 12 h.

4.5- Preparação e caracterização dos nanocompósitos

Foram preparados nanocompósitos epoxídicos com diferentes agentes de cura, contendo diferentes nanomateriais de carbono em diferentes concentrações conforme especificado na Tabela 2.

Tabela 2. Sistemas epóxi utilizados.

| Sistema | Agente de cura utilizado | NTC utilizado | Concentração (% m/m) |
|------------|--------------------------|---------------|----------------------|
| DGEBA/TETA | FD 129 | NTC-ox | 0,10 |
| | | | 0,25 |
| | | | 0,50 |
| | | NTC-TETA | 0,10 |
| | | | 0,25 |
| | | | 0,50 |
| DGEBA/IPD | FD 154 | NTC-ox | 0,10 |
| | | | 0,25 |
| | | | 0,50 |
| | | NTC-IPD | 0,10 |
| | | | 0,25 |
| | | | 0,50 |

Para isso, cada um dos NTC modificados foi pré-disperso em matriz epóxi por 5 minutos a temperatura ambiente, com auxílio de um agitador mecânico (240 rpm). Em seguida, as misturas resultantes foram processadas em moinho de rolos (Exakt 80E) a temperatura ambiente a 150 rpm por 9 vezes. Na 1ª passada, a distância entre os rolos foi fixada em 100 e 50 μ m, respectivamente. Nas demais, 10 e 5 μ m. Após essa etapa, as dispersões resultantes foram desidratadas a 80°C sob vácuo por 2 horas, com agitação magnética (210 rpm), para evitar o aparecimento de bolhas nos materiais

finais. Após o resfriamento dos sistemas, o agente de cura foi adicionado com uma estequiometria resina/agente de cura apropriada, agitando-se lentamente. Em seguida, as misturas foram vertidas em moldes de silicone previamente preparados, e curadas conforme procedimento adequado. Os valores de Phr, bem como os procedimentos de cura utilizados para cada sistema (Tabela 3) foram determinados conforme descrito no Anexo C.

Tabela 3. Valores de phr e procedimentos de cura adotados para os diversos sistemas epóxi.

| Sistema | Phr | Procedimento de cura |
|------------|------|--|
| DGEBA/TETA | 15,5 | 16 h a temperatura ambiente + 4 h a 135°C |
| DGEBA/IPD | 45,6 | 16 h a temperatura ambiente + 1 h a 60°C + 2 h a 165°C |

Para fins de comparação, foram preparados epóxis puros (sem aditivos) para cada um dos sistemas, os quais foram processados e curados com os mesmos procedimentos descritos para os nanocompósitos.

Para as caracterizações dos nanocompósitos e dos epóxis puros, foram feitas medidas de análise dinâmico-mecânica (DMA), Impacto Izod, Flexão, Tração e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Exemplos de corpos de prova preparados para cada uma dessas caracterizações estão mostrados na Figura 11.

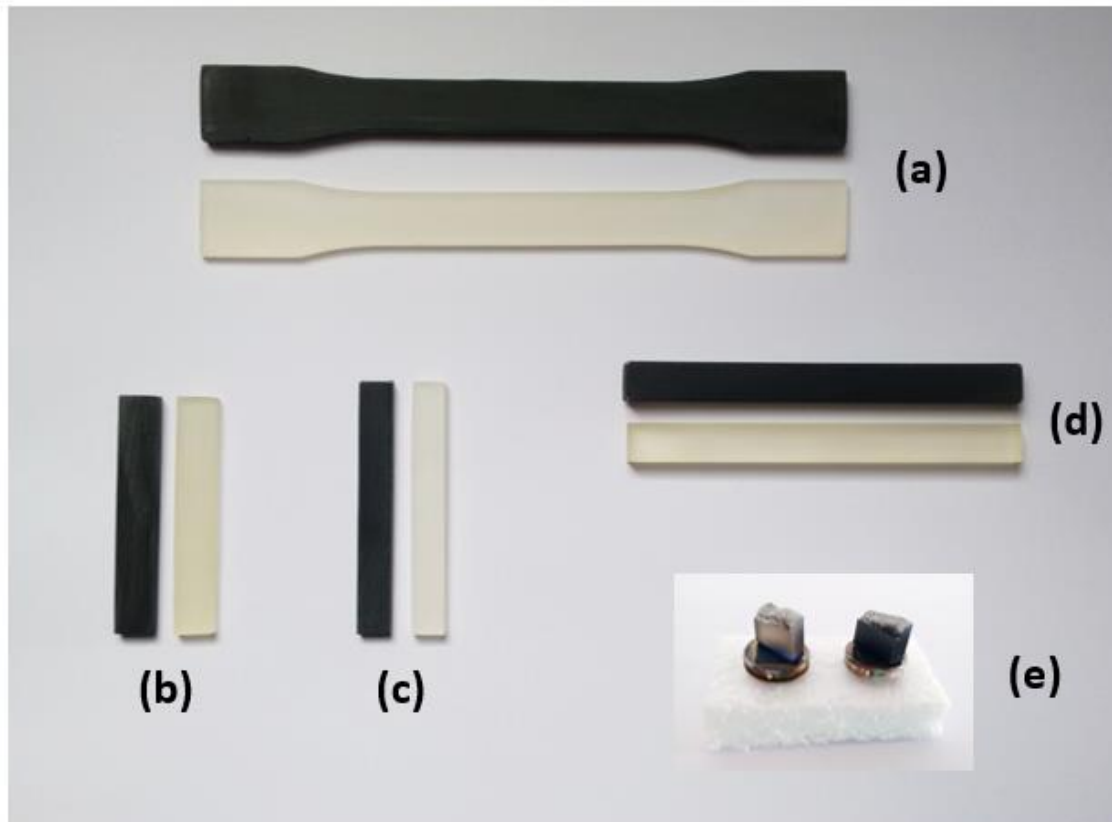


Figura 11. Exemplos de corpos de prova preparados para ensaios de (a) Tração; (b) DMA; (c) Impacto Izod; (d) Flexão e (e) MEV.

As medidas de DMA foram realizadas em um equipamento DMA 242 da NETZSCH. Tanto para o sistema DGEBA/TETA quanto para o sistema DGEBA/IPD, a seguinte metodologia foi adotada: razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 200°C, resfriamento até 0°C, razão de aquecimento de 3°C/min até 200°C, sempre utilizando frequência de 1 Hz. Todas as medidas foram feitas em duplicata, e utilizando corpos de prova de dimensões 4 x 10 x 60 mm.

Os ensaios de impacto Izod foram feitos no equipamento XJ-25Z, conforme condições descritas na norma ISO 180/U: com martelo de 2,75 J e velocidade de impacto de 3,5 m/s, utilizando ao menos dez corpos-de-prova de dimensões 63,5 x 7,9 x 3,2 mm, sem entalhe.

Já os ensaios de Flexão foram realizados em uma máquina de ensaios universal DL 10000 da EMIC, com célula de carga de 5 kN, conforme condições de análise estabelecidas pela norma ASTM D 790-15: a uma velocidade de ensaio de 1,5 mm/min, raio do suporte de 2,5 mm, e distância entre suportes de 40 mm. Foram ensaiados ao menos dez corpos de prova por amostra, de dimensões 3,2 x 10 x 100 mm.

Ensaio de Tração foram realizados em uma máquina de ensaios universal DL 10000 da EMIC, com célula de carga de 5 kN, conforme condições estabelecidas pela norma ASTM D 638-03: a uma velocidade de teste de 5 mm/min, utilizando corpos de prova de dimensões do Tipo I e ensaiando ao menos cinco corpos-de-prova por amostra.

Já as medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Frontier IR da Perkin Elmer, equipado com Transformada de Fourier e acessório ATR. Para todas as medidas foi utilizado um parâmetro de pressão de uma ponta de diamante sob a amostra de 90 (especificação do equipamento).

Imagens de MEV da superfície de fratura de corpos de prova de flexão foram obtidas em um equipamento Quanta 200 FEG-FEI 2006, operando sob vácuo com o feixe de elétrons entre 5 e 30 kV. As amostras foram fixadas no porta-amostra com o auxílio de uma fita de carbono, e recobertas com uma camada de ~5 nm de platina.

As medidas de nanoindentação foram realizadas com o auxílio de um nanoindentador Asylum Research, com ponta piramidal de diamante do tipo Berkovich. Foram feitas 36 indentações numa área de 50 x 50 µm de cada uma das amostras, com controle da carga máxima de 1,5 mN.

5. Resultados e discussão - NTCs

5.1- Determinação do calor de reação in situ

Para identificar a possível formação de ligações covalentes entre os grupos funcionais presentes nos NTC e a resina epóxi, foram realizados testes por meio da DSC com esses componentes para determinar o ΔH dessas possíveis reações. Deve-se ressaltar que a fim de permitir detecção mensurável de reações na superfície dos NTC a mistura dos nanotubos com DGEBA foi realizada com a concentração de 10 % em massa dos NTC em resina. Não é possível utilizar quantidade superior devido à grande viscosidade da mistura impedir uma mistura rápida e eficiente dos dois componentes. As curvas DSC obtidas estão apresentadas na Figura 12.

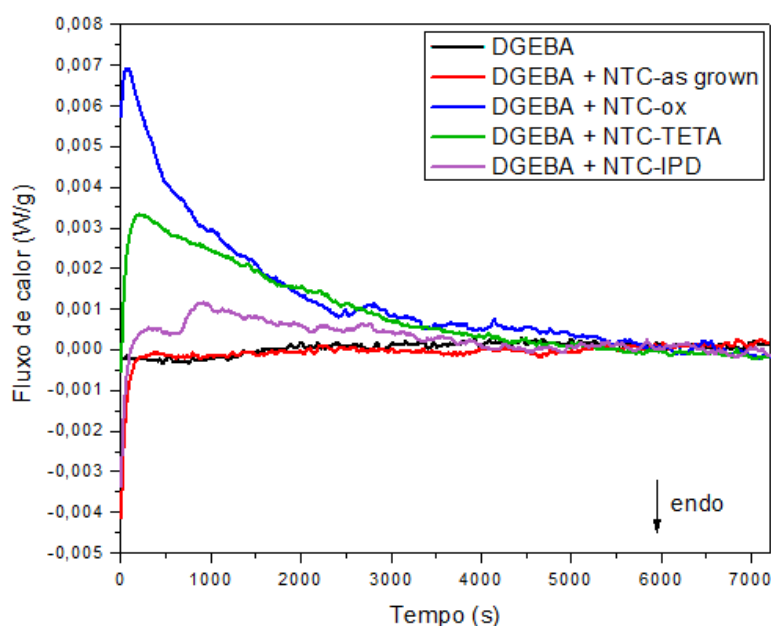


Figura 12. Curvas DSC, medidas em isoterma a 40°C, para suspensões de NTCs em DGEBA.

Tanto para o epóxi puro quanto para a amostra contendo NTC-as grown, não são observados picos exotérmicos ao longo da análise. Já para as amostras que continham NTC modificados, um pico exotérmico definido é claramente observado, que pode ser relacionado ao ΔH das reações apresentadas na Figura 13. Considerando que é possível que a abertura de anéis epoxídicos possa ser provocada tanto por grupamentos carboxílicos, quanto por aminas [GU *et al*, 2012; MONIRUZZAMAN *et al*, 2006], esse resultado indica fortemente que tais grupos funcionais se ligam covalentemente à matriz epoxídica em compósitos poliméricos epóxi/NTC modificados.

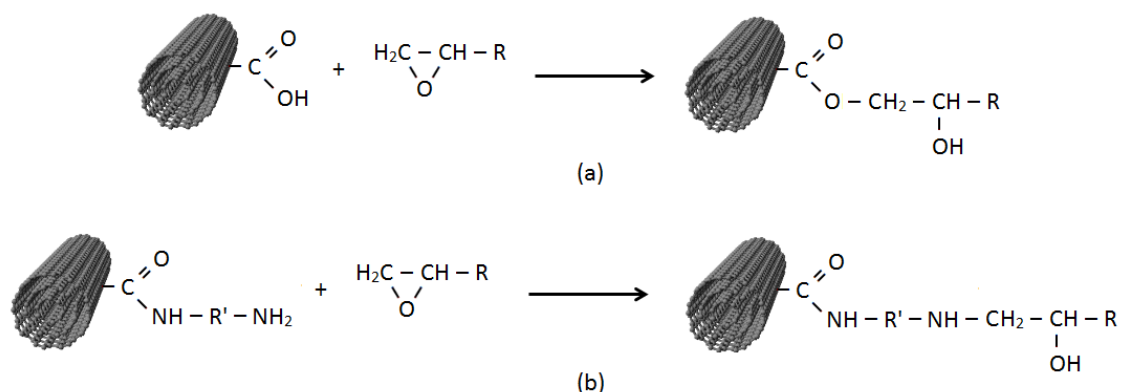


Figura 13. Representação da reação entre (a) ácidos carboxílicos de nanotubos de carbono oxidados e anéis epoxídicos; (b) aminas de nanotubos de carbono funcionalizados e anéis epoxídicos [Adaptado de MONIRUZZAMAN *et al*, 2006].

Os valores de ΔH determinados estão apresentados na Tabela 4. Sabendo que o NTC-ox só pode reagir com o DGEBA através de grupamentos $-\text{COOH}$, a quantidade de sítios ativos disponíveis para que essa reação ocorra está limitada à quantidade de carboxilas presentes na amostra. Alguns autores avaliaram a quantidade de grupamentos $-\text{COOH}$ em relação às outras funções oxigenadas tais como hidroxilas fenólicas e lactonas [CHEN *et al*, 2012; WANG *et al*, 2009]. No caso de oxidações de NTCs via tratamento ácido utilizando uma mistura entre ácido nítrico e sulfúrico, como realizado neste trabalho, é obtido em torno de 35% de grupamentos carboxílicos [WANG *et al*, 2009; CHEN *et al*, 2012].

Os NTCs funcionalizados com aminas, por outro lado, possuem teoricamente bem mais sítios ativos capazes de reagir com os anéis epoxídicos do DGEBA do que a amostra de NTC-ox: a molécula de TETA apresenta quatro grupos amino em sua estrutura, adequadas para participar desse tipo de reação, enquanto que a molécula de IPD, apresenta duas. Desse modo, era de se esperar que os valores de ΔH para as amostras envolvendo NTCs aminados fossem próximos ou maiores do que para a amostra oxidada, seria próxima se apenas a amina primária na extremidade do TETA reagisse. Porém, não é isso o que ocorre. A possibilidade de as funcionalizações, tanto com TETA quanto com IPD, não terem substituído todos os grupamentos $-\text{COOH}$ disponíveis pode levar a algum impacto na quantidade de sítios de reação disponíveis e, portanto, nos valores de ΔH que serão observados. Contudo, por mais que as amino-funcionalizações não tenham substituído todos os $-\text{COOH}$ presentes na amostra de NTC-ox, era de se esperar que essas carboxilas remanescentes também estivessem disponíveis para a reação com epóxi e, nesse caso, o impacto dessa possibilidade nos valores de ΔH não fosse tão significativo. Portanto, esse comportamento inesperado exige uma análise mais aprofundada e uma primeira hipótese a ser lançada é que pode ser devido a impedimentos estéricos na estrutura dos NTCs aminados, o que evita que sítios ativos do nanotubo modificado, especialmente os grupos $-\text{COOH}$ remanescentes, sejam acessados pelo DGEBA. E considerando que o IPD é uma amina cicloalifática e, portanto, mais volumosa do que o TETA (uma amina linear), o efeito do

impedimento estérico no valor de ΔH observado para a amostra de NTC-IPD é mais expressivo.

Tabela 4. Valores de variação de entalpia para diferentes amostras medidas em isoterma a 40°C.

| Amostra | ΔH (J/g) |
|------------------|------------------|
| DGEBA | 0 |
| DGEBA + NTC | 0 |
| DGEBA + NTC-ox | $-(8,7 \pm 0,4)$ |
| DGEBA + NTC-TETA | $-(6,0 \pm 0,6)$ |
| DGEBA + NTC-IPD | $-(2,3 \pm 0,3)$ |

A fim de tentar entender melhor a relação que esses valores de ΔH tem com as quantidades de grupamentos amina reagindo efetivamente com os anéis epóxi, construiu-se uma curva de calibração preparando misturas entre a resina epóxi e o TETA, em diferentes proporções. Essas proporções foram medidas em termos de valores de Phr, isto é, partes, em massa, de TETA para 100 partes de resina epóxi. A faixa baixa de phr utilizada para construir a curva de calibração foi escolhida para contemplar os valores de ΔH mostrados na Tabela 4, lembrando que o phr para a reação estequiométrica DGEBA/TETA é 15,5, como definido no Anexo C. A curva de calibração construída, bem como a equação da reta definida estão apresentados na Figura 14.

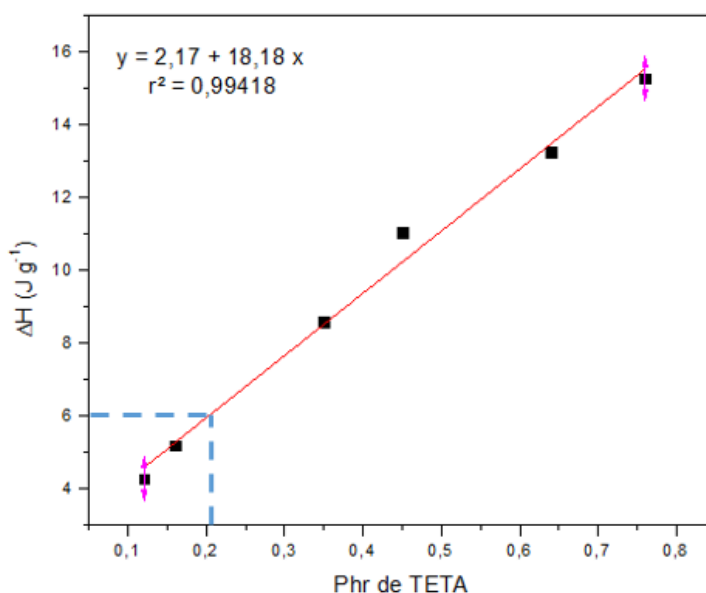


Figura 14. Curva de calibração para o ΔH medido por DSC, associado a reações DGEBA-TETA em valores baixos de phr de TETA.

Com a equação da reta obtida pela regressão linear dos pontos da curva de calibração, pode-se determinar qual é o Phr correspondente para um determinado valor de ΔH . O valor de ΔH determinado por DSC para as suspensões contendo epóxi e NTC-TETA é de $-(6,0 \pm 0,6)$, o que corresponde, portanto, a um valor de phr de 0,21. Esse valor de phr correspondente significa que a quantidade que foi acrescentada de

nanotubos amino-funcionalizados é compatível com a adição de 0,21 g de TETA puro a 100 g de DGEBA.

Considerando as análises de TG, que serão apresentadas detalhadamente no item 5.2, sabe-se que o NTC-TETA possui 3,5% em massa de grupamentos nitrogenados, que serão aqui atribuídos às moléculas de TETA anexadas à superfície dos NTCs. Desse modo, a adição de 10% em massa, em relação a resina, de NTC-TETA em 100 g de DGEBA equivale à adição de 0,35 g de moléculas de TETA e, portanto, a um phr de 0,35. Esse valor é um phr teórico, pois considera que todo o TETA presente na superfície dos NTCs adicionados está reagindo de fato com a resina epóxi. Porém, não é isso o que parece ocorrer. Como os resultados de DSC indicam um phr correspondente de 0,21, e não de 0,35, pode-se propor que 60% das moléculas de TETA disponíveis reagem de fato com o DGEBA, considerando que a molécula de TETA está livre.

5.2- Caracterização dos NTCs obtidos

Primeiramente, realizou-se a caracterização térmica dos nanomateriais antes e depois de suas modificações. A TG permite estimar o grau de pureza dos NTC, bem como a presença de moléculas ligadas às paredes dos nanotubos [MURPHY *et al*, 2006]. Desse modo, pode-se avaliar se há indícios de que as modificações químicas dos NTC foram realizadas de forma satisfatória. As curvas TG, bem como suas respectivas derivadas primeiras (DTG), para as amostras NTC-as grown, NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD estão apresentadas na Figura 15.

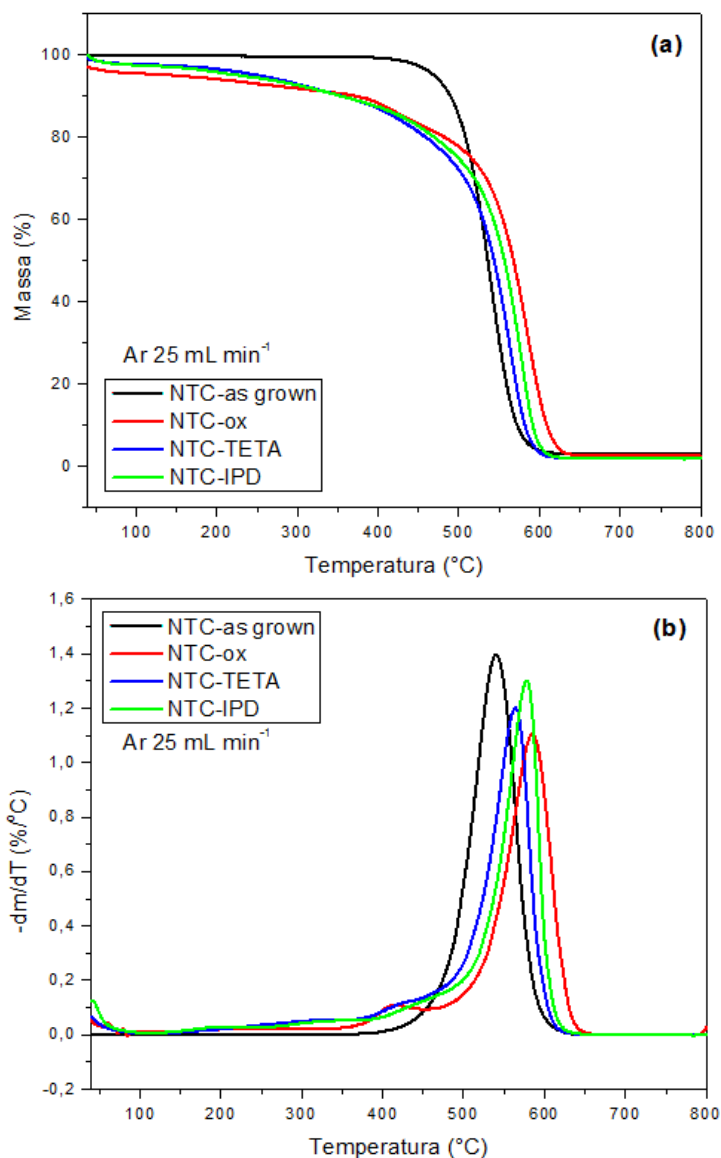


Figura 15. Curvas (a) TG e (b) DTG para NTC-as grown, NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD.

Observa-se que o NTC-as grown apresenta apenas um evento de degradação térmica, com máxima taxa de decomposição em 540 °C, que pode ser associado à queima dos NTC [TRIGUEIRO *et al*, 2007]. Já para o NTC-ox vários eventos são observados ao longo da curva TG: entre 120-400 °C, identifica-se uma perda de massa de 6,5%, referente à queima característica de grupos funcionais oxigenados [MURPHY *et al*, 2006; DATSYUK *et al*, 2008]; em 585 °C há uma perda de massa atribuída à

degradação de NTC [TRIGUEIRO *et al*, 2007], e em 417 °C há um ombro que está relacionado à queima de fragmentos de NTC, que possuem menor estabilidade térmica do que nanotubos de comprimentos maiores [CHIANG *et al*, 2011]. Para o NTC-TETA, também há vários eventos de degradação térmica ocorrendo.

Para a amostra de NTC-TETA, também ocorrem vários eventos de degradação térmica. Pode-se notar, entre 120-400 °C, uma perda de massa de 10,5% com máxima taxa de decomposição em 294 °C, cuja queima é característica de grupos funcionais nitrogenados, bem como de grupamentos oxigenados remanescentes, que não reagiram durante a funcionalização com TETA [DA SILVA *et al*, 2014]. Há também a queima de NTC em 564 °C [TRIGUEIRO *et al*, 2007], e a degradação de fragmentos de NTC, em 420 °C [CHIANG *et al*, 2011].

Para a amostra de NTC-IPD, a mesma tendência é observada. Há uma perda de massa de 9,9% entre 120-400 °C, atribuída à queima dos grupos nitrogenados e oxigenados presentes na amostra [DA SILVA *et al*, 2014]; outra em 578 °C, referente à degradação de NTC [TRIGUEIRO *et al*, 2007]; e um ombro em 414 °C, relacionado à queima de fragmentos de NTC [CHIANG *et al*, 2011].

Após as análises de DSC, os materiais resultantes passaram por um procedimento de lavagem exaustiva com acetona, com o objetivo de remover todo o material polimérico que não participou da reação com os NTCs modificados. A Figura 16 apresenta as curvas TG/DTG desses materiais após a lavagem. Como essas medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético, foi possível avaliar se, após as análises por DSC, houve mudança na porcentagem de funcionalização dos materiais, isto é, se na região característica da queima de grupos funcionais (120-400 °C), houve algum aumento nas porcentagens de perda de massa.

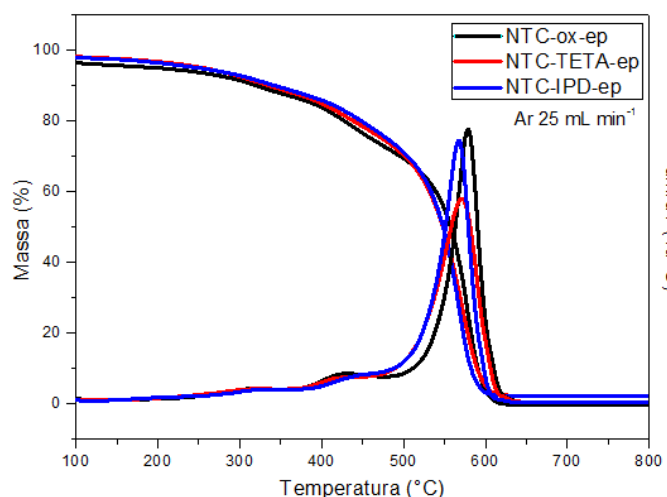


Figura 16. Curvas TG/DTG para NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de ar sintético.

Observa-se que essas curvas apresentam perfis muito parecidos com aqueles observados pelas amostras NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD. Entretanto, há um aumento nas porcentagens de funcionalização: para a amostra NTC-ox-ep esse valor passa de 7% para 12,2%; para a amostra NTC-TETA-ep, de 10,5% para 12,9%; e para a amostra

NTC-IPD-ep, de 9,9% para 11,8%. Esses aumentos podem ser relacionados à presença de moléculas de DGEBA que foram anexadas às estruturas dos NTCs.

Já as curvas TG para as amostras NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep, cujas medidas agora foram realizadas sob atmosfera de N₂, estão apresentadas na Figura 17. Nesse caso, deseja-se estudar mais a fundo as degradações térmicas apenas das moléculas anexadas às paredes dos NTCs.

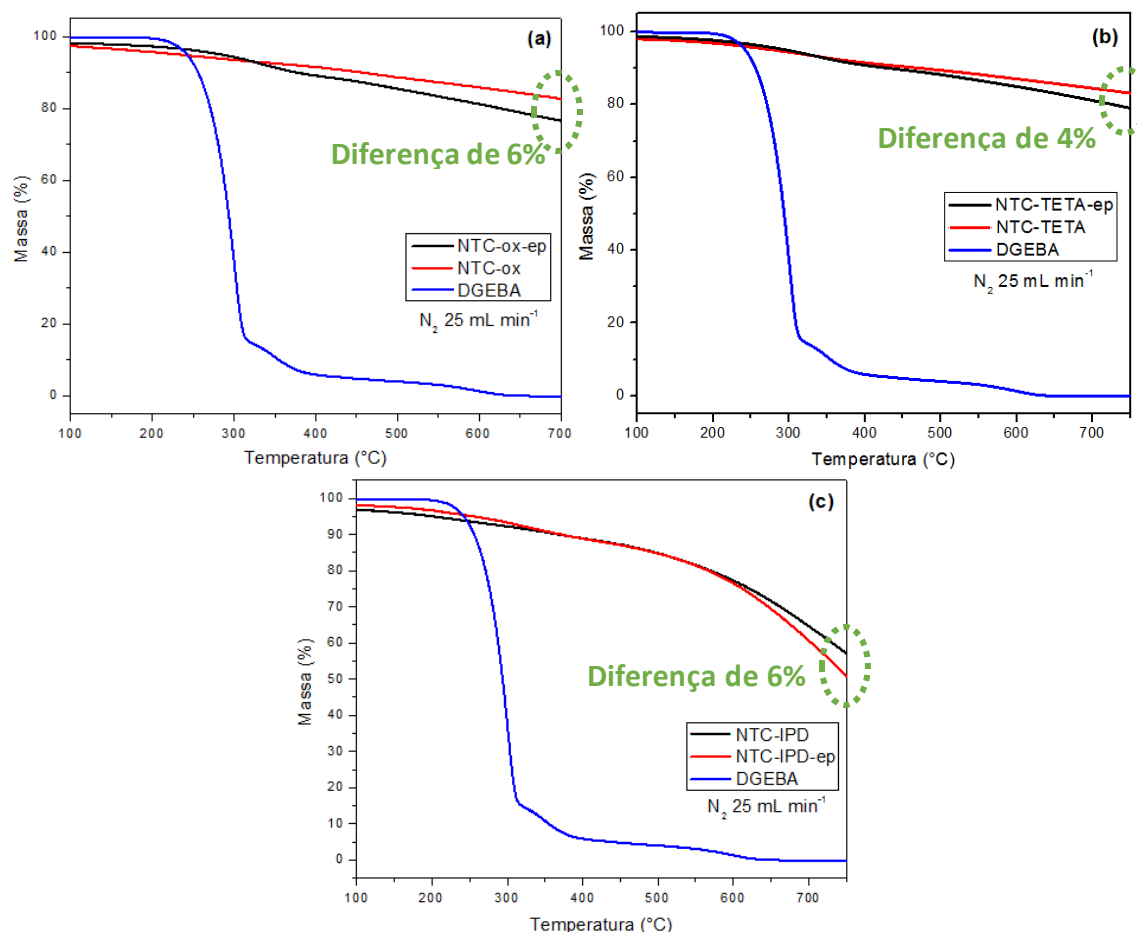


Figura 17. Curvas TG para (a) DGEBA, NTC-ox e NTC-ox-ep; (b) DGEBA, NTC-TETA e NTC-TETA-ep; (c) DGEBA, NTC-IPD e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de N₂.

Nelas, nota-se que os materiais resultantes da lavagem possuem de 4-6% em massa de epóxi, e não mais 90% m/m como obtínhamos inicialmente nas misturas preparadas para as análises de DSC, o que indica que a lavagem com acetona promoveu a remoção daquela fração de DGEBA que não estava anexada à estrutura do NTC. Portanto, pode-se entender os materiais NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep como NTCs contendo, além de outros grupos funcionais, moléculas de DGEBA ligadas em suas estruturas. A Figura 18 apresenta as curvas DTG desses materiais.

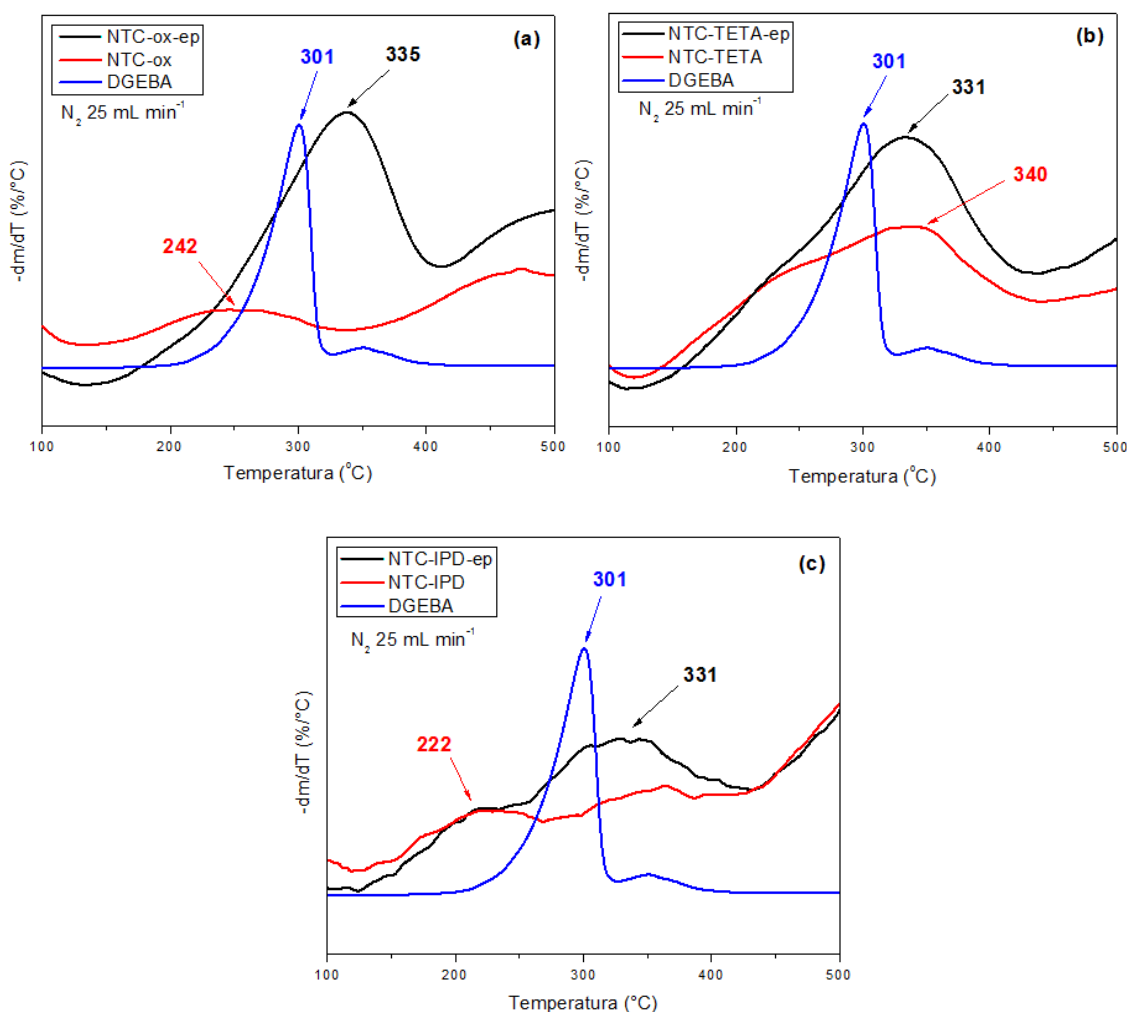


Figura 18. Curvas DTG para (a) DGEBA, NTC-ox e NTC-ox-ep; (b) DGEBA, NTC-TETA e NTC-TETA-ep; (c) DGEBA, NTC-IPD e NTC-IPD-ep, cujas medidas foram feitas sob atmosfera de N_2 .

Para as amostras contendo NTC-ox (Figura 18.a), observa-se que, após a reação com DGEBA, o pico referente à pirólise dos grupamentos oxigenados presentes na superfície do NTC-ox se desloca de 242 °C para 335 °C. O aumento considerável da estabilidade térmica desses grupamentos pode ser explicado pelo fato de que as cadeias poliméricas, ao estarem anexadas aos grupos funcionais da superfície dos NTCs, fazem com que esses grupos funcionais tenham sua estabilidade térmica modificada, isto é, deslocada para valores próximos a 301 °C, onde ocorre a pirólise do DGEBA puro.

Já para as amostras contendo NTC-TETA (Figura 18.b), a mesma tendência é observada: há um deslocamento do pico referente à degradação de grupamentos nitrogenados de 340 °C para 331 °C, ratificando a hipótese de que as cadeias poliméricas reagiram covalentemente com os grupos funcionais presentes na superfície dos NTCs modificados.

Para a amostra NTC-IPD-ep (Figura 18.c), também há o aparecimento de um pico em 331 °C, antes inexistente na curva DTG do NTC-IPD. Esse novo evento pode ser atribuído, portanto, à degradação de grupamentos nitrogenados que estão ligados ao

DGEBA. Desse modo, pode-se dizer que a molécula de IPD também é capaz de se ligar covalentemente às cadeias epoxídicas.

Além disso, observa-se que tanto na curva DTG do NTC-TETA-ep quanto do NTC-IPD-ep há a presença de um ombro em ~ 230 °C (Figura 19), que é a região de pirólise de grupamentos oxigenados. Isso indica que tanto na estrutura do NTC-TETA quanto na do NTC-IPD há grupamentos $-\text{COOH}$ remanescentes que não participaram da reação com o DGEBA. Esse comportamento não é observado na amostra NTC-ox-ep, o que sugere que as moléculas de aminas adicionadas (TETA ou IPD) estão impedindo estericamente que o DGEBA consiga acessar os grupamentos $-\text{COOH}$ remanescentes. Uma vez que a molécula de IPD é mais volumosa do que a molécula de TETA, o efeito de impedimento estérico para a amostra epóxi/NTC-IPD é um pouco mais pronunciado.

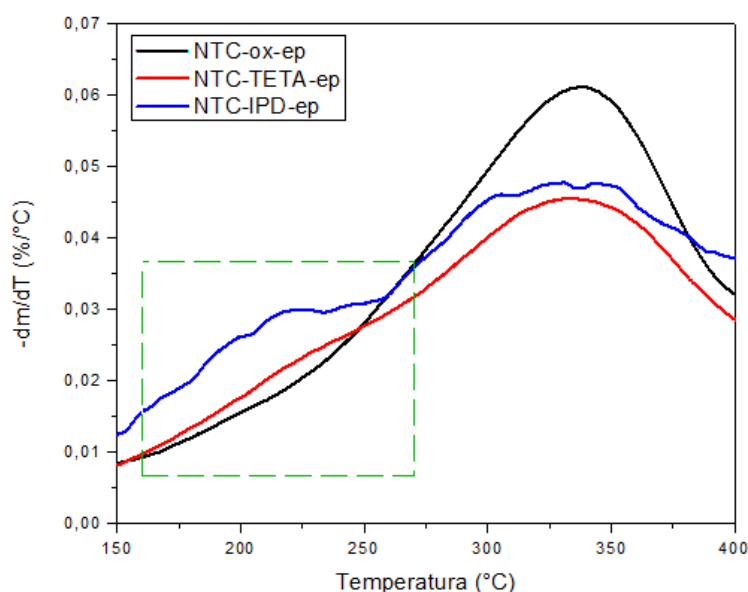


Figura 19. Curvas DTG para NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep.

Em seguida, foi realizada a caracterização estrutural das amostras. Como a análise de XPS nos permite avaliar quais as ligações químicas presentes [WEPASNICK *et al*, 2010], essa técnica foi realizada a fim de confirmar se as modificações químicas realizadas nas superfícies dos NTC de fato ocorreram. Os espectros de XPS estendidos para NTC-as grown, NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD estão mostrados na Figura 20. Observa-se que apenas as amostras NTC-TETA e NTC-IPD apresentam um pico de fotoemissão referente ao N1s, em 400,2 eV. Os demais picos, nas regiões de 285 e 532 eV, correspondem à fotoemissão de C1s e O1s, respectivamente.

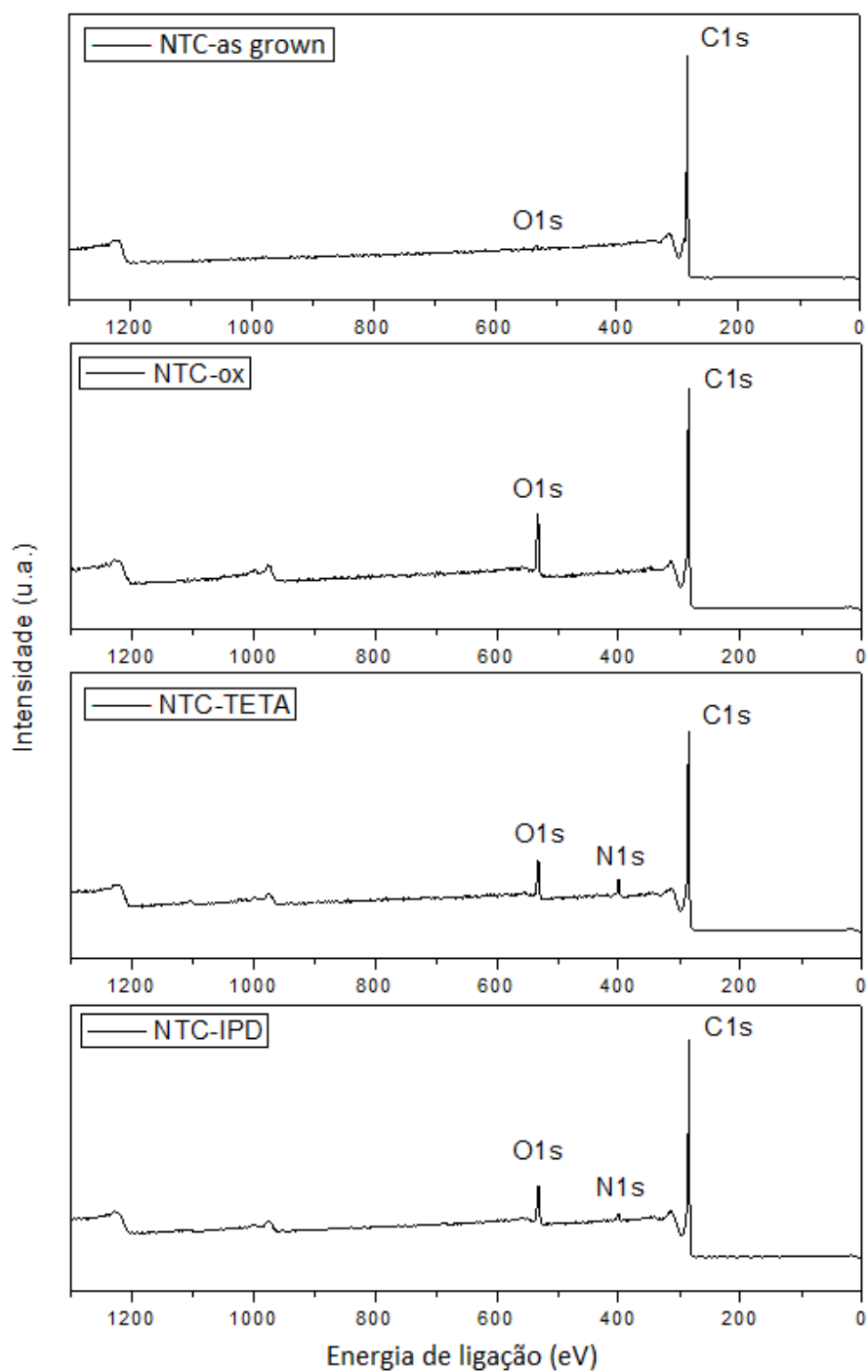
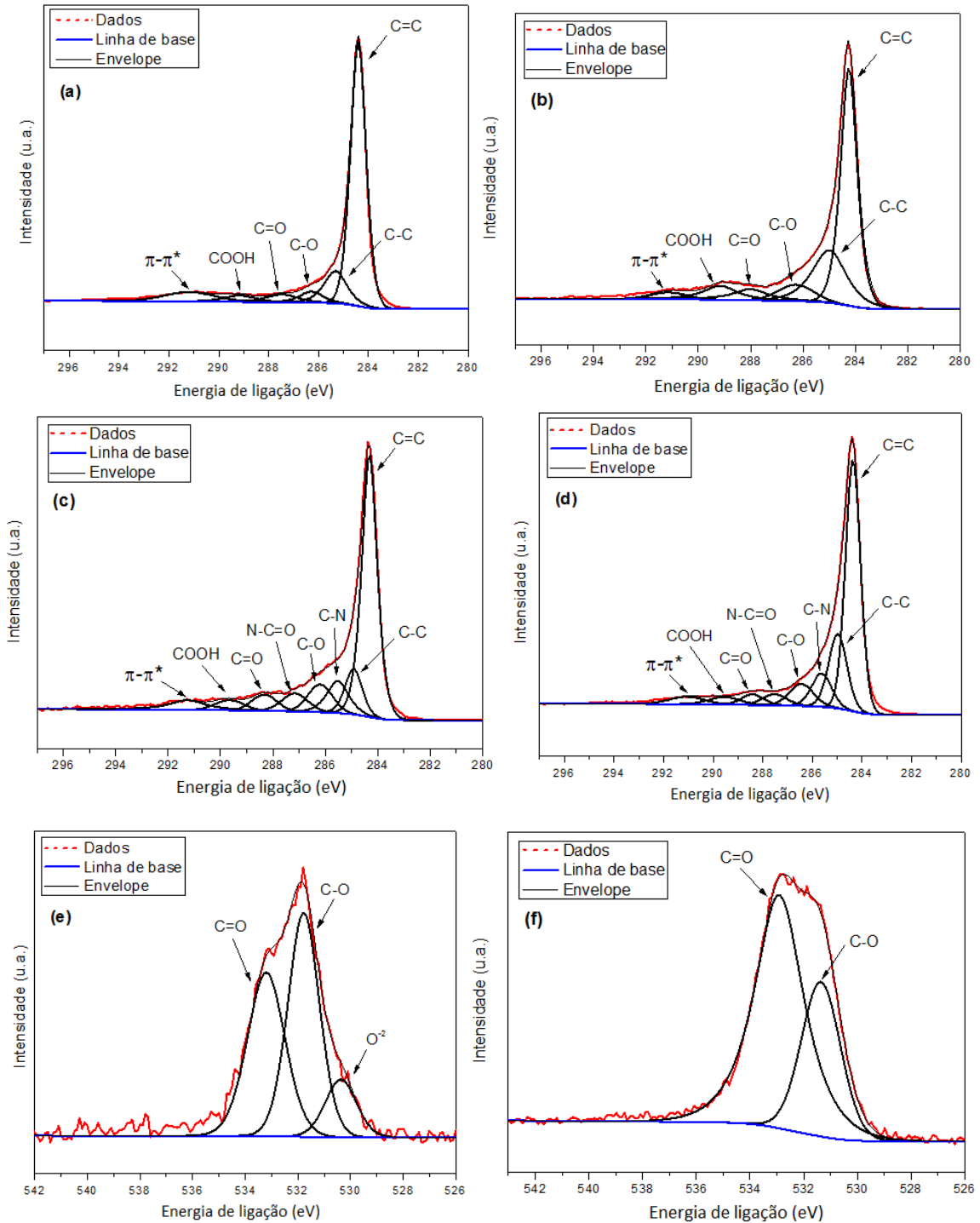


Figura 20. Espectros de XPS estendidos para NTC-as grown; NTC-ox; NTC-TETA e NTC-IPD.

Os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão para C1s, O1s e N1s estão mostrados na Figura 21.



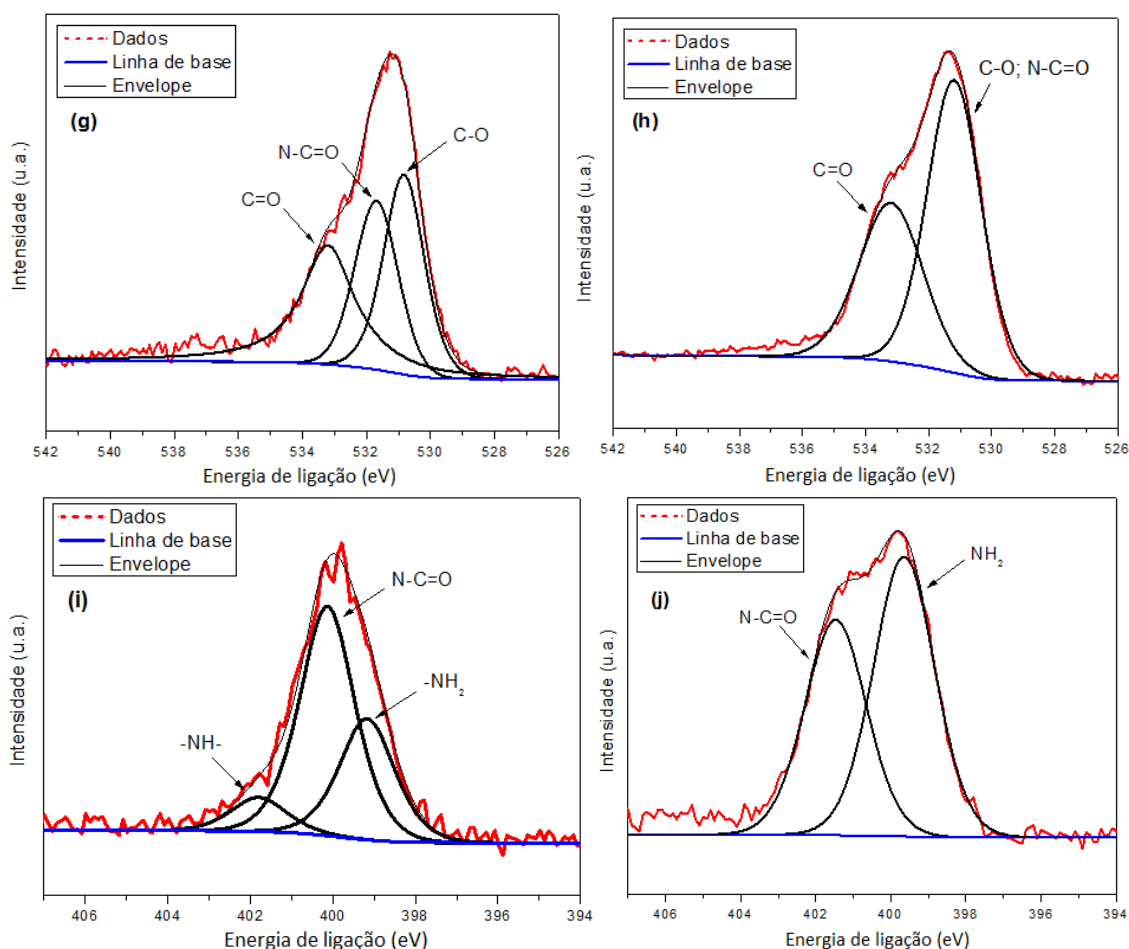


Figura 21. Espectros C1s para as amostras de (a) NTC-as grown; (b) NTC-ox; (c) NTC-TETA e (d) NTC-IPD; Espectros O1s para as amostras de (e) NTC-as grown; (f) NTC-ox; (g) NTC-TETA e (h) NTC-IPD; Espectros N1s para as amostras de (i) NTC-TETA e (j) NTC-IPD.

Picos de fotoemissão característicos de nanotubos de carbono (Figura 21.a-d) são observados para ambas amostras: um bem intenso em $\sim 284,3$ eV, referente às ligações C=C [ZHANG *et al*, 2008; YANG *et al*, 2009]; outro em $\sim 285,0$ eV, referente às ligações C-C [ZHANG *et al*, 2008; YANG *et al*, 2009], e em $\sim 291,0$ eV, um pico satélite referente às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ [PAPAGELIS *et al*, 2007; YANG *et al*, 2009].

Para o NTC-as grown, é observado um sinal muito pouco intenso de fotoemissão para O1s (Figura 20), que pode estar relacionado tanto a presença de óxidos residuais de catalisadores da síntese dos NTCs, quanto devido a uma leve oxidação que esses nanotubos sofrem ao serem expostos ao ar após sua síntese [RAMANATHAN *et al*, 2005].

Já para o NTC-ox, observa-se que a quantidade de funções oxigenadas aumenta drasticamente, o que indica que a oxidação ocorreu de forma satisfatória. No espectro de C1s (Figura 21.b), picos em 286,3, 288,0 e 289,2 eV podem ser atribuídos às ligações C-OR, C=O e COOH, respectivamente [XIA *et al*, 2007; OKPALUGO *et al*, 2005; ZHANG *et al*, 2008]. Já no espectro de O1s (Figura 21.f), são observados picos referentes às ligações C-O, em 531,4 eV, e C=O, em 532,9 eV [YANG *et al*, 2009; XIA *et al*, 2007].

Nos espectros na região de C1s e O1s do NTC-TETA, além das ligações C-O, C=O e -COOH que ainda são identificadas na superfície do nanotubo (Figura 21.c,g), há o aparecimento de funções nitrogenadas, com o destaque para as ligações N-C=O. As ligações amida são identificadas tanto no espectro de C1s (em 287,05 eV) quanto no de O1s e N1s (em 531,69 e 400,13 eV, respectivamente), e confirmam que a funcionalização dos NTC com TETA ocorreu de forma satisfatória [GABRIEL *et al*, 2006; ZHANG *et al*, 2014].

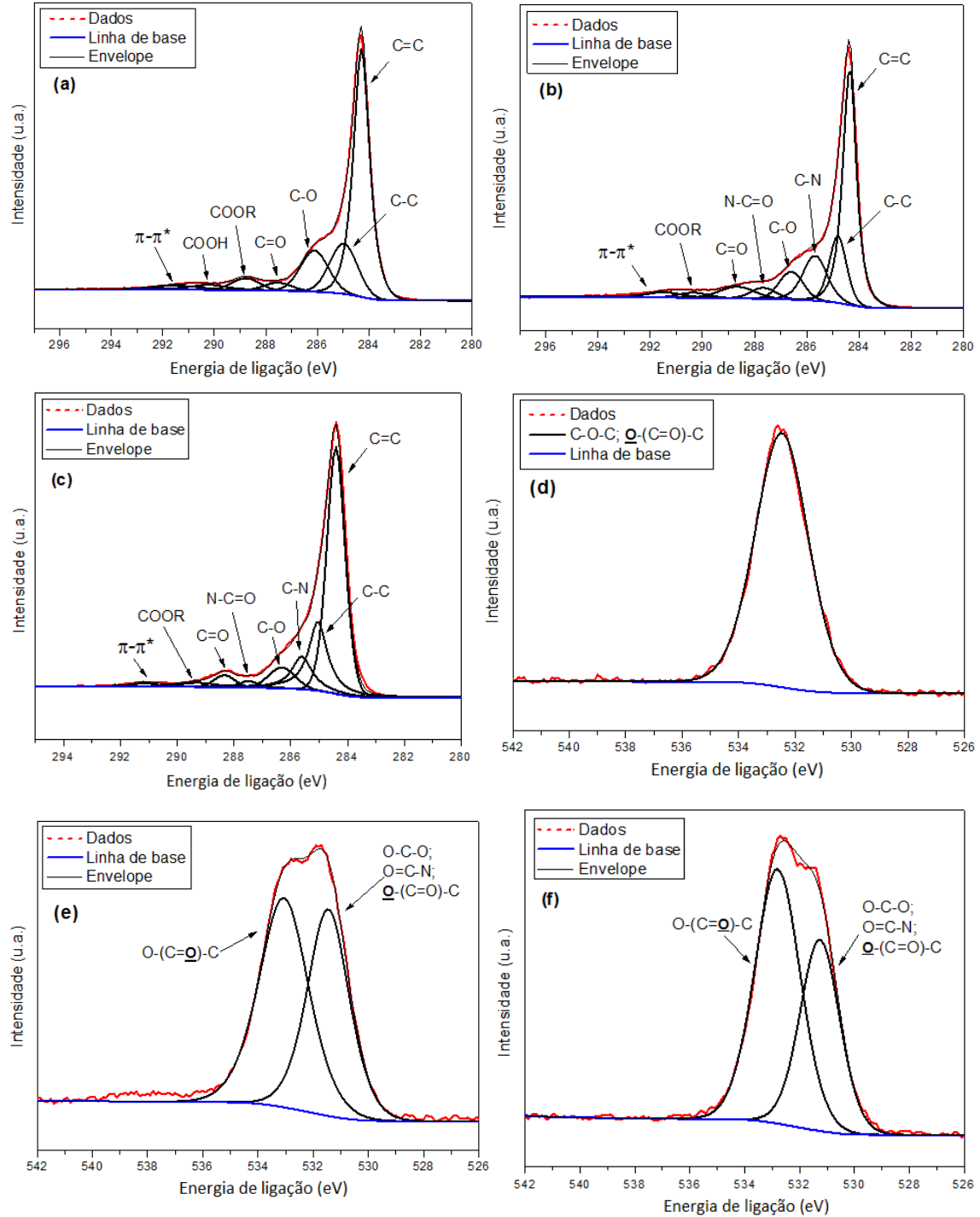
Após a funcionalização com TETA, nota-se que a porcentagem atômica de -COOH diminui em cerca de 50% (Tabela 5), enquanto que a de ligações C-O não sofre variações significativas. Isso indica que a reação com TETA envolveu a participação dos grupamentos carboxila [MA *et al*, 2010], mas que certa quantidade desses grupamentos ainda permaneceu na estrutura do NTC-TETA. Nota-se também que a porcentagem atômica de amina primária e de amidas não é equivalente, sugerindo que nem todas as moléculas de TETA se ligaram à superfície dos NTCs apenas por uma de suas extremidades de sua cadeia. Esse fato inclui a possibilidade de ter ocorrido ciclização do TETA ou até de ligação de uma mesma molécula de TETA a dois NTCs diferentes.

Para o NTC-IPD, a mesma tendência é observada: além de funções oxigenadas, há a presença de grupamentos nitrogenados, principalmente de ligações N-C=O, que confirmam a amino-funcionalização dos NTCs (Figura 21.d,h,j). Após a funcionalização com IPD, a porcentagem atômica de funções carboxila também diminui, sem variações na porcentagem de ligações C-O, o que reforça a hipótese de que são os grupamentos -COOH que participam da amino-funcionalização, mas nem todos eles são convertidos em amidas. Observa-se também que, nesse caso, grupamentos amina e amida possuem porcentagens atômicas quase equivalentes, o que indica que a maioria das moléculas de IPD se ligaram aos NTCs por meio de apenas uma de suas aminas.

Tabela 5. Resultados da análise XPS de diferentes NTCs funcionalizados.

| | NTC | | | NTC-ox | | | NTC-TETA | | | NTC-IPD | | |
|------------|-----------------|-------------------------|-----------|-----------------|-------------------------|-----------|------------------|-------------------------|-----------|------------------|-------------------------|-----------|
| | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica |
| C1s | C=C | 284,4 | 67,8 | C=C | 284,3 | 52,1 | C=C | 284,3 | 52,8 | C=C | 284,4 | 51,6 |
| | C-C | 285,3 | 12,6 | C-C | 285,0 | 24,1 | C-C | 284,9 | 11,0 | C-C | 285,0 | 18,5 |
| | - | - | - | - | - | - | C-N | 285,5 | 7,8 | C-N | 285,6 | 9,1 |
| | C-O | 286,3 | 4,5 | C-O | 286,3 | 7,2 | C-O | 286,1 | 8,6 | C-O | 286,4 | 7,2 |
| | - | - | - | - | - | - | N-C=O | 287,1 | 5,8 | N-C=O | 287,5 | 3,7 |
| | C=O | 287,5 | 4,2 | C=O | 288,0 | 6,5 | C=O | 288,2 | 5,3 | C=O | 288,4 | 3,2 |
| | COOH | 289,2 | 3,4 | COOH | 289,2 | 7,2 | COOH | 289,6 | 3,5 | COOH | 289,5 | 3,2 |
| | π - π^* | 291,2 | 7,5 | π - π^* | 291,1 | 2,9 | π - π^* | 291,1 | 5,3 | π - π^* | 291,1 | 3,7 |
| O1s | O ²⁻ | 530,4 | 12,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | C-O | 531,4 | 47,0 | C-O | 531,4 | 32,3 | C-O | 530,8 | 33,7 | C-O; | 531,2 | 60,9 |
| | - | - | - | - | - | - | N-C=O | 531,7 | 30,3 | N-C=O | - | - |
| | C=O | 533,2 | 41,0 | C=O | 532,9 | 67,7 | C=O | 533,3 | 36,0 | C=O | 533,2 | 39,1 |
| N1s | - | - | - | - | - | - | -NH ₂ | 399,2 | 31,5 | -NH ₂ | 399,7 | 56,5 |
| | - | - | - | - | - | - | N-C=O | 400,1 | 59,6 | N-C=O | 401,5 | 43,5 |
| | - | - | - | - | - | - | -NH- | 401,8 | 8,9 | - | - | - |

Fez-se também a análise por XPS dos nanomateriais após reação com DGEBA e lavados extensivamente com acetona, a fim de avaliar se as reações envolvendo as cadeias poliméricas de fato ocorreram. Os espectros de alta resolução dos sinais de fotoemissão para C1s, O1s e N1s estão apresentados na Figura 22.



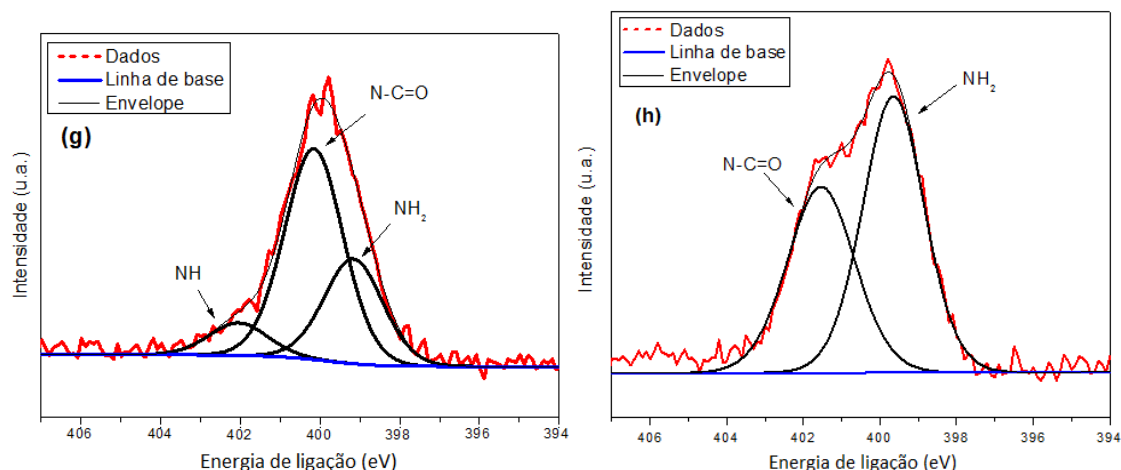


Figura 22. Espectros C1s para as amostras de (a) NTC-ox-ep, (b) NTC-TETA-ep e (c) NTC-IPD-ep; Espectros O1s para as amostras de (d) NTC-ox-ep, (e) NTC-TETA-ep e (f) NTC-IPD-ep; Espectros N1s para as amostras de (g) NTC-TETA-ep e (h) NTC-IPD-ep.

Para o NTC-ox-ep, além das ligações antes identificadas para o NTC-ox [ZHANG *et al*, 2008; YANG *et al*, 2009; PAPAGELIS *et al*, 2007; XIA *et al*, 2007; OKPALUGO *et al*, 2005], observa-se a presença de ligações éster (Figura 22.a), o que confirma que a reação de esterificação entre a resina epóxi e os grupamentos carboxila presentes na superfície do NTC-ox de fato ocorreu. Nota-se também que, após essa reação, houve um aumento na porcentagem atômica de ligações C-O (Tabela 6), se comparado à porcentagem para o NTC-ox puro. Esse aumento é devido tanto à formação de ligações C-OH, quanto à inserção de grupamentos C-O-C, que estão presentes na cadeia epoxídica.

Já para a amostra NTC-TETA-ep, também se identificam as ligações referentes apenas ao NTC-TETA [ZHANG *et al*, 2008; YANG *et al*, 2009; PAPAGELIS *et al*, 2007; XIA *et al*, 2007; OKPALUGO *et al*, 2005; GABRIEL *et al*, 2006; ZHANG *et al*, 2014], com um leve aumento na porcentagem atômica das ligações C-O (Tabela 6). Esse fato ratifica a hipótese de que as cadeias epóxi também se ligaram covalentemente aos grupamentos amina presentes no NTC-TETA. Além do mais, observa-se que a porcentagem de $-NH_2$ diminuiu (Tabela 6), o que sugere que a reação com DGEBA ocorreu através desse grupo funcional.

As ligações referentes ao NTC-IPD também foram identificadas para a amostra NTC-IPD-ep, mas sem que diferenças significativas nas porcentagens atômicas das ligações fossem observadas entre essas duas amostras. Isso pode estar relacionado ao fato de que a reação das moléculas de IPD com os anéis epóxi é pouco eficiente, tanto por questões de reatividade desse tipo de amina, quanto por questões de impedimento estérico. Desse modo, a ocorrência da reação epóxi-IPD nesse caso é baixa e diferenças nas porcentagens atômicas não podem ser notadas, pois estão no limite de sensibilidade da técnica.

Tabela 6. Resultados da análise XPS de diferentes nanomateriais.

| | NTC-ox-ep | | | NTC-TETA-ep | | | NTC-IPD-ep | | |
|------------|--------------------|-------------------------|-----------|---------------------------|-------------------------|-----------|---------------------------|-------------------------|-----------|
| | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica | Ligação | Energia de ligação (eV) | % Atômica |
| C1s | C=C | 284,3 | 55,8 | C=C | 284,4 | 52,5 | C=C | 284,4 | 52,8 |
| | C-C | 285,0 | 17,2 | C-C | 285,1 | 11,0 | C-C | 285,1 | 21,3 |
| | - | - | - | C-N | 285,6 | 7,9 | C-N | 285,7 | 10,9 |
| | C-O | 286,1 | 14,2 | C-O | 286,3 | 10,2 | C-O | 286,3 | 6,3 |
| | - | - | - | N-C=O | 287,1 | 5,5 | N-C=O | 287,5 | 1,9 |
| | C=O | 287,5 | 2,8 | C=O | 288,3 | 4,9 | C=O | 288,3 | 2,8 |
| | COOR | 288,8 | 4,2 | - | - | - | - | - | - |
| | COOH | 290,2 | 3,3 | COOH | 289,6 | 3,4 | COOH | 289,3 | 2,7 |
| | π - π^* | 291,5 | 2,5 | π - π^* | 291,4 | 4,7 | π - π^* | 291,1 | 1,4 |
| O1s | C-O-C; O(C=O)-C | 532,5 | 100,0 | O-C-O; N-C=O; O(C=O)-C | 531,5 | 45,3 | O-C-O; N-C=O; O(C=O)-C | 531,3 | 39,6 |
| | | | | O(C=O)-C | 533,1 | 54,7 | C=O | 532,8 | 60,4 |
| N1s | - | - | - | -NH ₂ | 399,5 | 27,2 | -NH ₂ | 399,7 | 57,6 |
| | | | | N-C=O | 400,3 | 58,5 | N-C=O | 401,5 | 42,4 |
| | | | | -NH- | 401,8 | 14,2 | - | - | - |

Fez-se também a análise por Espectroscopia Raman, que permite obter informações estruturais dos NTC, quanto ao grau de defeitos e pureza [WEPASNICK *et al*, 2010]. Os espectros Raman para os diferentes nanotubos de carbono estão apresentados na Figura 23.

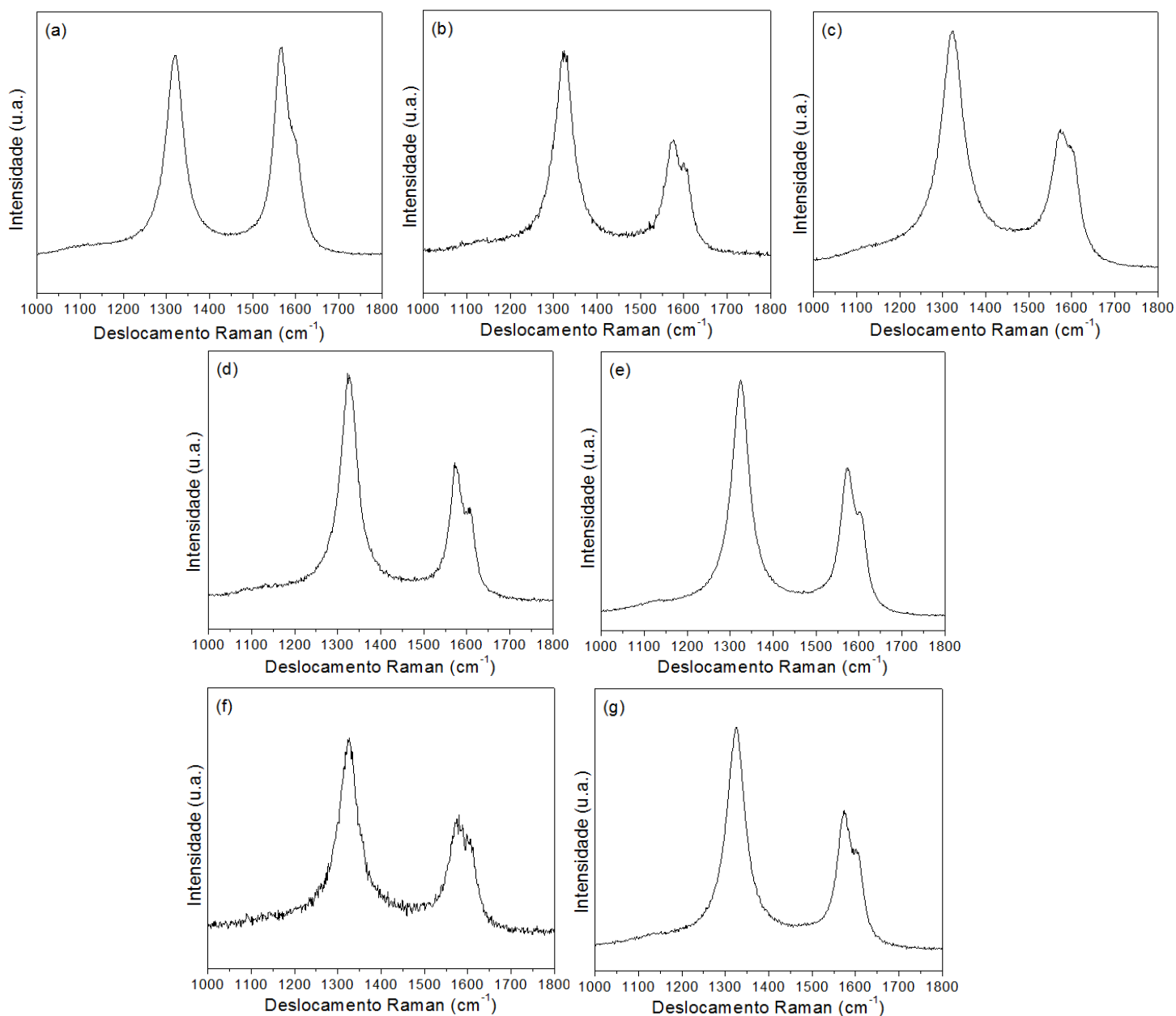


Figura 23. Espectros Raman para as amostras de (a) NTC-as grown, (b) NTC-ox, (c) NTC-ox-ep, (d) NTC-IPD, (e) NTC-IPD-ep, (f) NTC-TETA e (g) NTC-TETA-ep.

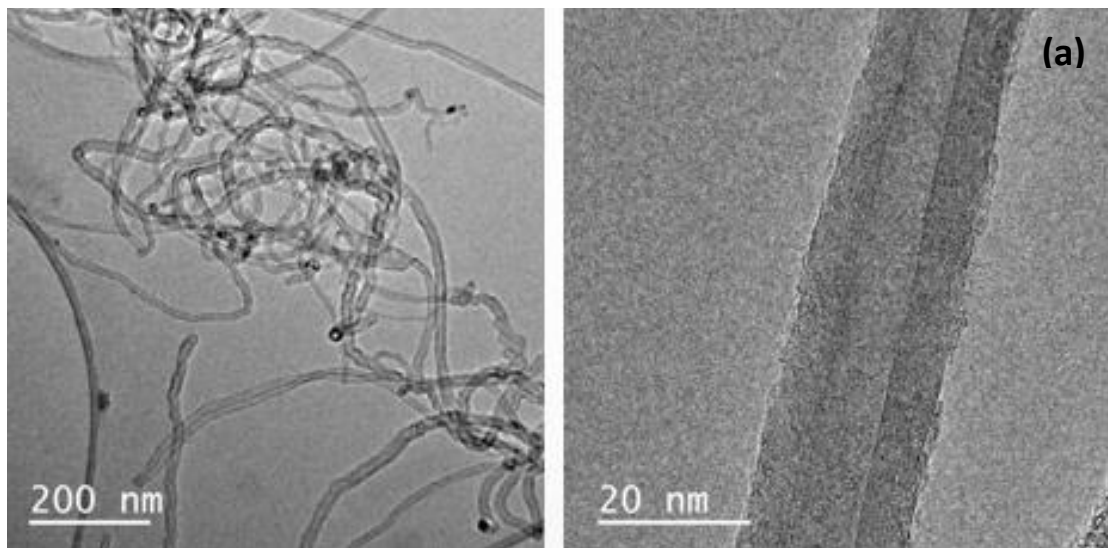
As bandas características de nanomaterias de carbono são observadas em todos os espectros. Em $\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ tem-se a banda D, que é referente à desordem dos tubos, causada por defeitos estruturais, enquanto que em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda G, que é associada à cristalinidade dos nanotubos. Já em $\sim 1613 \text{ cm}^{-1}$ tem-se a banda D', também relacionada a defeitos na estrutura [CHILDRES *et al*, 2013]. A Tabela 7 apresenta as razões ID/IG calculadas para as diferentes amostras.

Tabela 7. Valores da razão ID/IG para diferentes nanotubos de carbono.

| Amostra | ID/IG |
|--------------|-------|
| NTC-as grown | 0,9 |
| NTC-ox | 1,1 |
| NTC-TETA | 1,1 |
| NTC-IPD | 1,1 |
| NTC-ox-ep | 1,3 |
| NTC-TETA-ep | 1,2 |
| NTC-IPD-ep | 1,3 |

Observa-se que a razão ID/IG aumenta pouco após o NTC-as grown sofrer modificações químicas. Isso indica que tanto o tratamento ácido quanto os procedimentos de funcionalização com aminas não provocaram a formação significativa de defeitos na estrutura desses materiais. A mesma tendência é observada para as amostras de nanotubos modificados que foram expostos às moléculas de DGEBA, sustentando a interpretação de que as cadeias poliméricas estão reagindo covalentemente com os grupos funcionais presentes na superfície dos NTCs, sem que defeitos estruturais adicionais sejam formados.

Já para a caracterização morfológica, foram obtidas imagens de MET dos nanotubos de carbono antes e depois de suas modificações. Desse modo, é possível avaliar as condições estruturais das paredes desses NTC, obtendo assim informações sobre o efeito dos tratamentos químicos realizados [WEPASNICK *et al*, 2010]. A Figura 24 apresenta exemplos de imagens obtidas para as amostras NTC-as grown, NTC-ox, NTC-TETA e NTC-IPD.



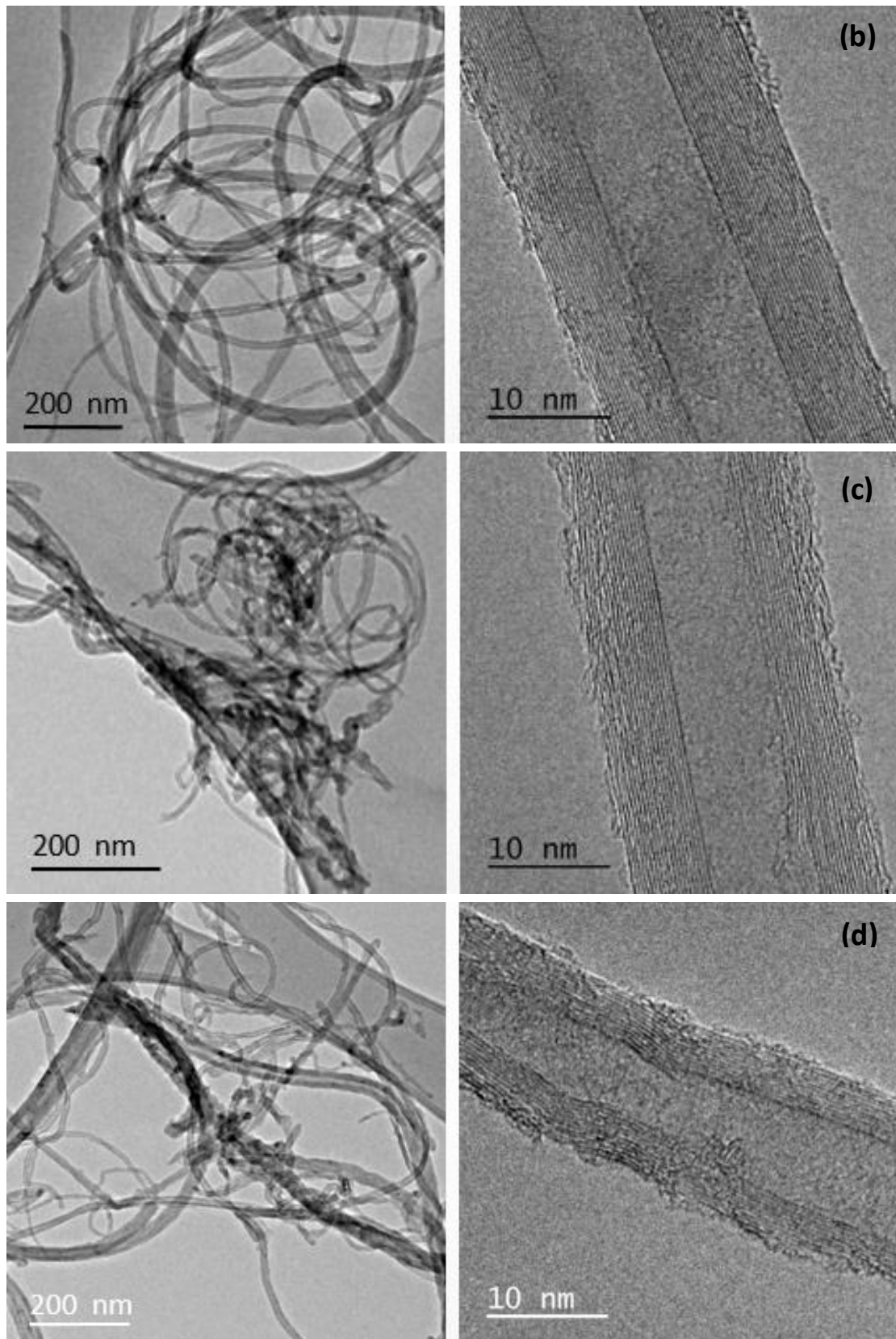


Figura 24. Imagens de MET para as amostras de (a) NTC-as grown, (b) NTC-ox, (c) NTC-TETA e (d) NTC-IPD. As imagens apresentadas à direita são de alta resolução.

Nota-se que a oxidação dos NTC não ocasionou um aumento substancial de defeitos ao material. Isso porque a morfologia das paredes mais externas dos nanotubos não diferem significativamente quanto a defeitos, rugosidade ou tortuosidade, se compararmos as amostras obtidas para as amostras que foram submetidas ou não ao processo oxidativo (Figuras 24.a-b). A mesma tendência foi observada para as amostras NTC-TETA e NTC-IPD, indicando que as funcionalizações, tanto com TETA quanto com IPD, também não causaram diferenças significativas na morfologia do material.

Já as imagens de MET obtidas para as amostras NTC-ox-ep, NTC-TETA-ep e NTC-IPD-ep estão apresentadas na Figura 25.

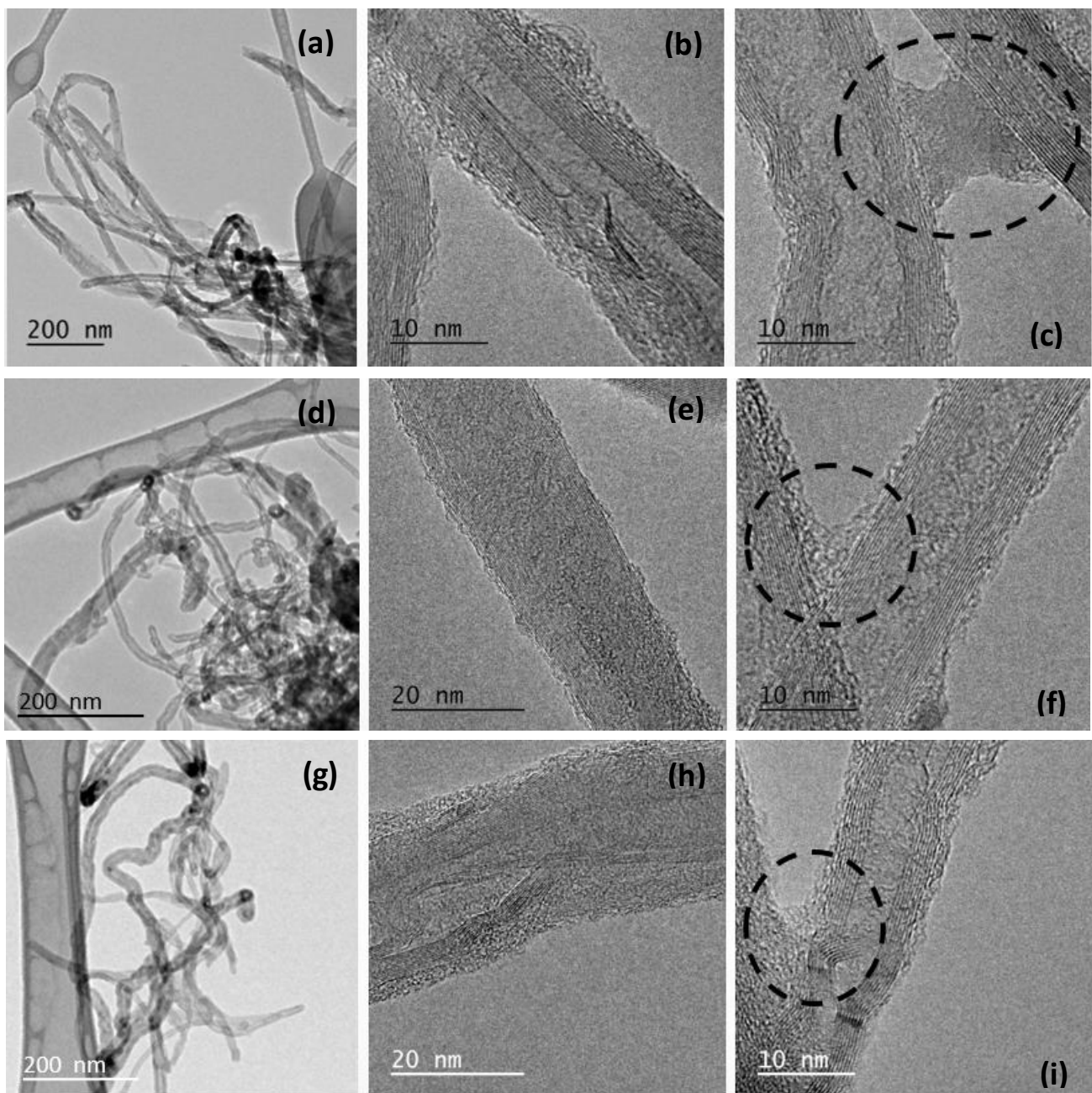


Figura 25. Imagens de MET para as amostras de (a-c) NTC-ox-ep, (d-f) NTC-TETA-ep e (g-i) NTC-IPD-ep. As imagens apresentadas ao centro e à direita são de alta resolução.

Observa-se que tanto as amostras contendo NTC-ox (Figuras 25.a-c) quanto aquelas contendo NTC-TETA (Figuras 25.d-f) ou NTC-IPD (Figuras 25.g-i) exibiram uma morfologia diferente após a reação com DGEBA e posterior lavagem com acetona. Esses materiais agora apresentam uma camada externa amorfa e contínua, que recobre toda a extensão dos nanotubos. Em alguns casos, esse material amorfo é também visto unindo um NTC a outro (Figuras 25.c,d,i), indicando mais uma vez que as cadeias poliméricas de DGEBA se ligaram covalentemente à superfície dos NTCs.

6. Resultados e discussão - Nanocompósitos

Os nanocompósitos preparados foram primeiramente caracterizados por DMA. As médias das curvas obtidas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ para as amostras do sistema DGEBA/TETA estão apresentadas na Figura 26.

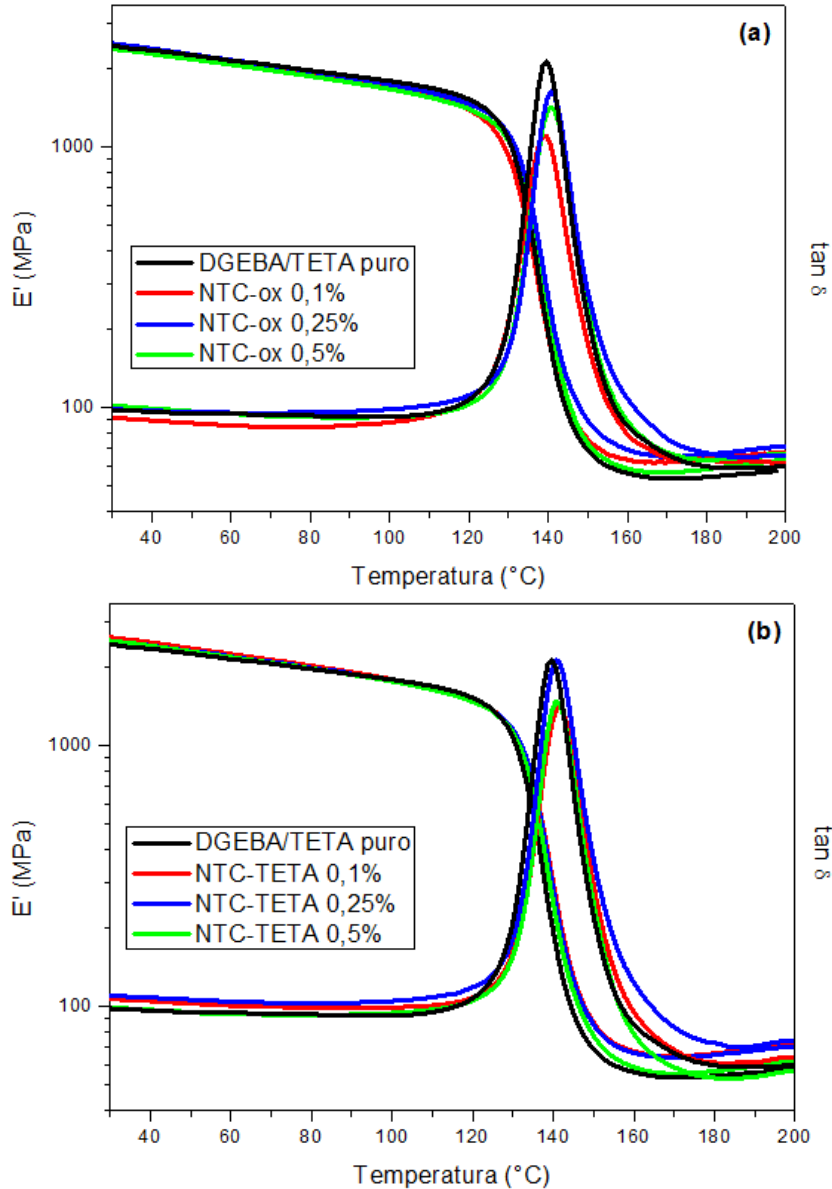


Figura 26. Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA, contendo NTC-ox (a) e NTC-TETA (b).

Com essas medidas, foi possível determinar os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) para as amostras, bem como os valores de massa molar média entre nós de reticulação (\overline{M}_c) dos nanocompósitos preparados, conforme a equação apresentada no item 2.4.4 [SALGUEIRO *et al*, 2006; FERRY, 1980]. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Dados obtidos por DMA para diferentes nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA.

| Amostra | T _g (°C) | E' a 100°C (MPa) | E' a 180°C (MPa) | M _c (g.mol ⁻¹) |
|----------------|---------------------|------------------|------------------|---------------------------------------|
| DGEBA/TETA | 141,0 ± 0,4 | 1798,54 ± 2,29 | 50,27 ± 7,31 | 247,3 ± 7,3 |
| NTC-ox 0,1% | 139,2 ± 0,5 | 1763,44 ± 5,81 | 59,81 ± 8,82 | 214,2 ± 8,8 |
| NTC-ox 0,25% | 141,2 ± 0,6 | 1774,57 ± 8,02 | 66,95 ± 3,38 | 187,8 ± 3,4 |
| NTC-ox 0,5% | 140,5 ± 0,4 | 1768,77 ± 7,89 | 70,08 ± 2,93 | 188,2 ± 2,9 |
| NTC-TETA 0,1% | 141,1 ± 0,1 | 1797,17 ± 9,31 | 71,65 ± 3,58 | 180,6 ± 3,6 |
| NTC-TETA 0,25% | 141,6 ± 1,0 | 1780,30 ± 4,01 | 58,63 ± 1,53 | 212,1 ± 1,8 |
| NTC-TETA 0,5% | 141,0 ± 0,1 | 1772,36 ± 8,09 | 69,17 ± 0,97 | 181,1 ± 1,0 |

Nota-se que tanto os valores de T_g quanto os valores de E' até 100 °C não apresentaram variações significativas entre as amostras, mas houveram diferenças nos valores de massa molar média entre nós de reticulação. Observa-se também que as amostras contendo NTC-TETA apresentaram valores de \overline{M}_c menores do que aqueles obtidos para as que contém NTC-ox, exceto no caso do 0,25%. Isso indica que, para esse sistema, os compósitos preparados com NTC-ox apresentam menor grau de reticulação, o que pode ser explicado pela maior proporção de ligação covalente nanomaterial-polímero nesses materiais.

A manutenção dos valores de T_g pode estar relacionada à ocorrência de dois fenômenos agindo de maneira oposta. Uma vez que os NTCs funcionalizados reagem covalentemente com a resina epoxídica, é de se esperar que suas interações com a matriz polimérica façam com que a mobilidade das cadeias seja limitada e, portanto, leve a um aumento nos valores de T_g. Por outro lado, a presença desses NTCs, além de poder provocar alterações na cinética de cura do polímero e atrapalhar a densidade de reticulação, podem alterar a estequiometria da reação de cura. Como há uma reação nanomaterial-polímero, parte da quantidade disponível de grupamentos epóxi é consumida, o que pode afetar a quantidade real de grupamentos epóxi disponíveis para a reticulação do polímero em si, levando a diminuições nos valores de T_g [PASCAULT & WILLIAMS, 2010; ATIF *et al*, 2016; GUDE *et al*, 2012]. Como a estequiometria dos compósitos não foi corrigida levando em consideração o efeito dos NTCs na cura do epóxi, nenhuma variação significativa foi observada nos valores de T_g, já que esses dois fenômenos parecem estar ocorrendo conjuntamente.

Já as curvas obtidas de módulo de armazenamento (E') e tan δ para as amostras do sistema DGEBA/IPD estão apresentadas na Figura 27, e os valores obtidos de T_g e \overline{M}_c , na Tabela 9.

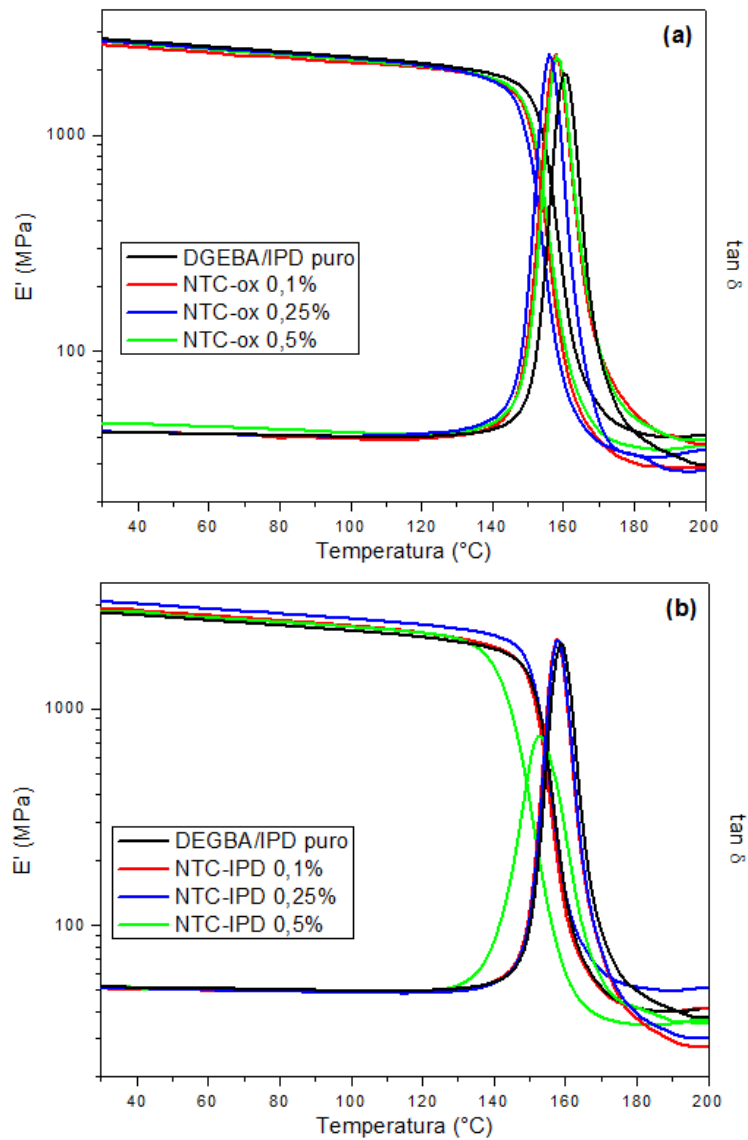


Figura 27. Curvas de E' e $\tan \delta$ para nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD, contendo NTC-ox (a) e NTC-IPD (b).

Tabela 9. Dados obtidos por DMA para diferentes nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD.

| Amostra | T_g (°C) | E' a 100°C (MPa) | E' a 200°C (MPa) | \overline{M}_c (g.mol ⁻¹) |
|---------------|-------------|--------------------|--------------------|---|
| DGEBA/IPD | 158,9 ± 0,3 | 2515,75 ± 8,96 | 43,61 ± 3,86 | 324,3 ± 3,9 |
| NTC-ox 0,1% | 157,8 ± 0,2 | 2519,07 ± 4,30 | 28,16 ± 1,36 | 444,8 ± 1,4 |
| NTC-ox 0,25% | 156,1 ± 0,1 | 2552,70 ± 3,01 | 34,24 ± 0,76 | 377,2 ± 0,8 |
| NTC-ox 0,5% | 158,4 ± 0,3 | 2526,06 ± 7,50 | 34,49 ± 2,74 | 372,0 ± 2,8 |
| NTC-IPD 0,1% | 158,4 ± 1,1 | 2078,87 ± 3,30 | 40,46 ± 1,20 | 373,9 ± 1,6 |
| NTC-IPD 0,25% | 158,0 ± 0,2 | 2271,45 ± 7,56 | 44,90 ± 8,89 | 349,4 ± 8,9 |
| NTC-IPD 0,5% | 153,2 ± 0,8 | 2179,85 ± 8,08 | 37,20 ± 0,92 | 367,0 ± 1,2 |

Para o sistema DGEBA/IPD, a mesma tendência é observada: não há grandes variações nos valores de T_g , com exceção da amostra contendo NTC-IPD 0,5%, mas diferenças nos valores de \overline{M}_c foram observadas, devido aos efeitos que os NTCs

modificados provocam na cura do epóxi. A amostra com NTC-IPD 0,5% apresenta resultados atípicos para os quais seria necessário ampliar os estudos, preparando um novo conjunto de compósitos para confirmação desses resultados.

Os nanocompósitos preparados foram submetidos a testes convencionais de propriedades mecânicas à temperatura ambiente. Os resultados das medidas em modo de flexão para as amostras do sistema DGEBA/TETA estão apresentados nos gráficos de barras da Figura 28.

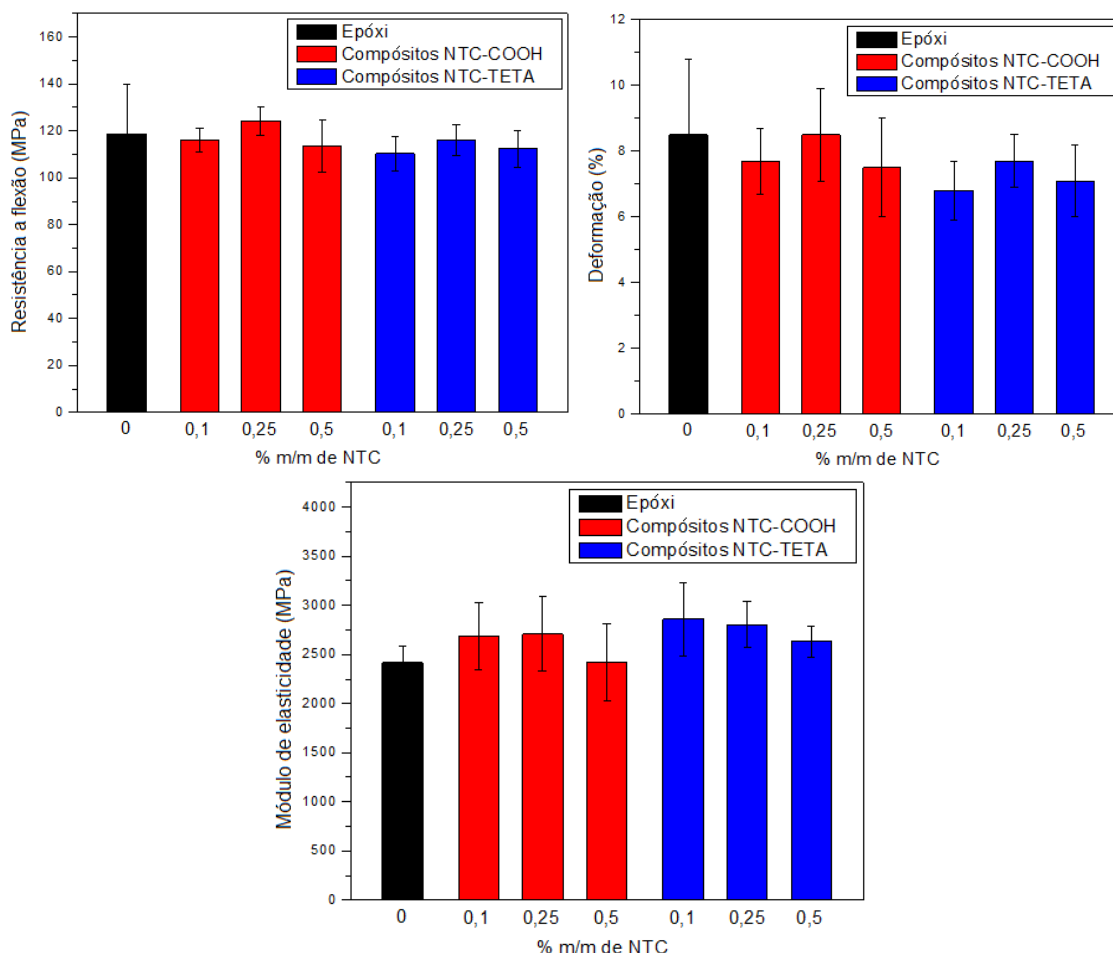


Figura 28. Resultados das análises de flexão para nanocompósitos do sistema DGEBA/TETA.

Comparado à amostra de epóxi puro, observa-se que os valores de resistência a flexão dos compósitos variaram de forma modesta. As amostras com melhores resultados foram aquelas contendo NTC-ox 0,25%, que apresentaram ganhos de 12% no módulo de elasticidade, 5% na resistência à flexão e nenhuma variação na deformação; além dos compósitos contendo NTC-TETA 0,25%, com ganhos de 16% no módulo de elasticidade, e queda de 2% na resistência à flexão e de 9% na deformação. É importante ressaltar que as propriedades mecânicas alcançadas até agora pela comunidade científica ainda estão muito aquém do esperado teoricamente [PASCAULT & WILLIAMS, 2010]. Além disso, deve-se destacar que não houve nenhuma perda significativa nas propriedades estudadas, o que é bastante satisfatório. É comum observar trabalhos que obtiveram aumentos no módulo de elasticidade pela adição de nanomateriais a matrizes poliméricas, mas com quedas expressivas em resistência a

flexão, o que não foi o caso de nosso estudo. Desse modo, os resultados obtidos são relevantes, e contribuem com a literatura da área.

Já os resultados das medidas de flexão para o sistema DGEBA/IPD estão apresentados nos gráficos de barras da Figura 29.

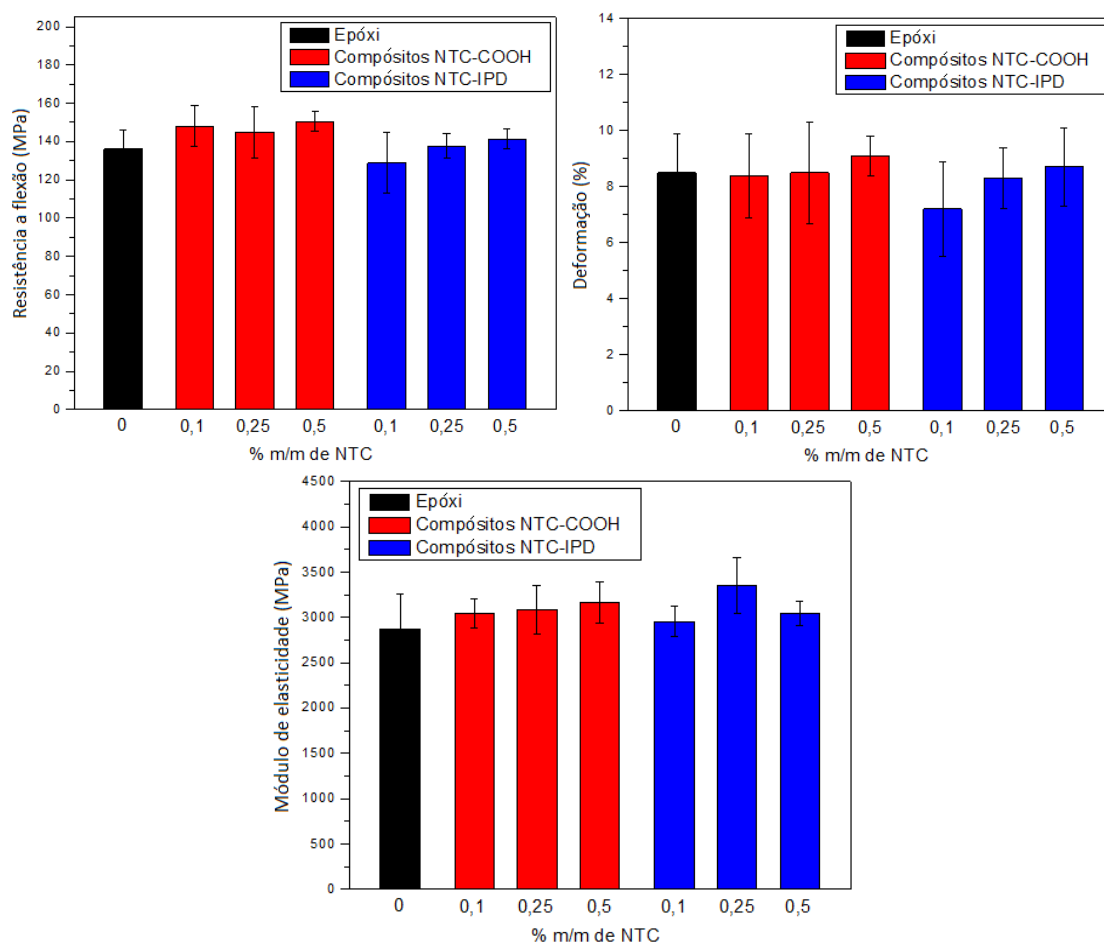


Figura 29. Resultados das análises de flexão para nanocompósitos do sistema DGEBA/IPD.

Para as amostras do sistema DGEBA/IPD, a mesma tendência foi observada: os melhores resultados foram obtidos para os compósitos contendo NTC-ox 0,25%, que apresentaram ganhos de 12% no módulo de elasticidade, 5% na resistência à flexão e nenhuma variação na deformação; além dos compósitos contendo NTC-IPD 0,25%, com ganhos de 10% no módulo de elasticidade, 10% na resistência à flexão e 7% na deformação.

Portanto, para ambos os sistemas epoxídicos estudados, observa-se que as amostras contendo NTC-ox foram as que apresentaram melhor desempenho, como esperado se considerarmos a indicação de maior efetividade da reação em superfície obtida pelos calores de reação medidos. A adesão interfacial é um fator crítico na busca por melhorias em propriedades mecânicas de compósitos [PASCAULT & WILLIAMS, 2010], e os resultados obtidos por meio das análises de DSC indicam que as funções oxigenadas são os grupos funcionais que interagem de forma mais eficiente com a matriz epoxídica, garantindo uma melhor adesão dos NTCs na matriz e, portanto, melhor transferência de carga matriz-aditivo.

As amostras que apresentaram melhor desempenho nos ensaios de flexão foram selecionadas para serem submetidas a caracterizações complementares. As micrografias de MEV para essas amostras estão apresentadas na Figura 30.

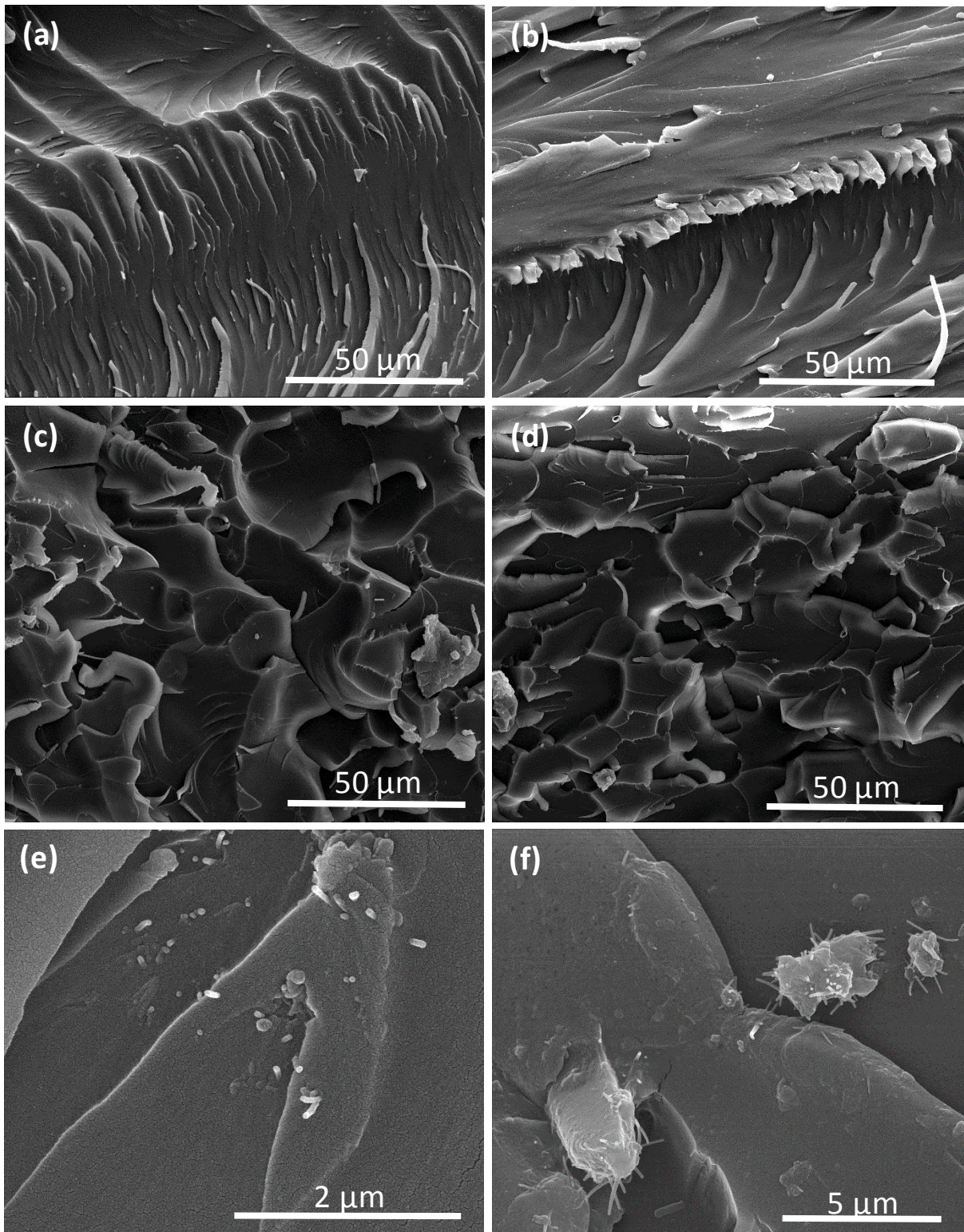


Figura 30. Imagens de MEV da superfície de fratura de amostras submetidas à ensaios de flexão: (a) DGEBA/IPD puro; (b) DGEBA/TETA puro; (c) NTC-IPD 0,25%, do sistema DGEBA/IPD e (d-f) NTC-ox 0,25%, do sistema DGEBA/TETA.

Comparando as Figuras 30.a e b com as Figuras 30.c e d, nota-se que a presença dos NTCs modificados faz com que a morfologia da superfície de fratura dos materiais finais seja alterada de forma drástica, para ambos os sistemas. A incorporação de nanomateriais de carbono à matriz polimérica resulta na alteração do padrão de fratura do sistema, uma vez que os NTCs causam deflexão na propagação das trincas. Isso porque esses materiais quando incorporados ao compósito impedem que as trincas sejam propagadas, uma vez que apresentam elevada resistência. Assim, elas necessitam desviar ao redor desses materiais, para que sua propagação continue ocorrendo. Desse modo, a morfologia da fratura em nanocompósitos poliméricos tende a ser mais tortuosa, com padrões parabólicos e não-lineares, o que faz com que mais energia seja gasta na fratura do material. Observa-se na Figura 30.e a presença de NTCs que protuberam da superfície de fratura sem descolamento da matriz na base do nanotubo, o que é um indício de que esses materiais estão tendo mesmo uma boa interação com a matriz polimérica. Porém, por mais que seja possível observar os nanotubos interagindo bem com o epóxi, nota-se que em algumas regiões há ainda a presença de aglomerados de nanotubos (Figura 30.f), o que afeta significativamente a performance mecânica dos nanocompósitos, já que esses aglomerados atuam como concentradores de tensão na estrutura [ATIF *et al*, 2016].

Os nanocompósitos foram também caracterizados pelo ensaio de Tração. Os gráficos de barra apresentados na Figura 31 trazem os resultados para essas medidas.

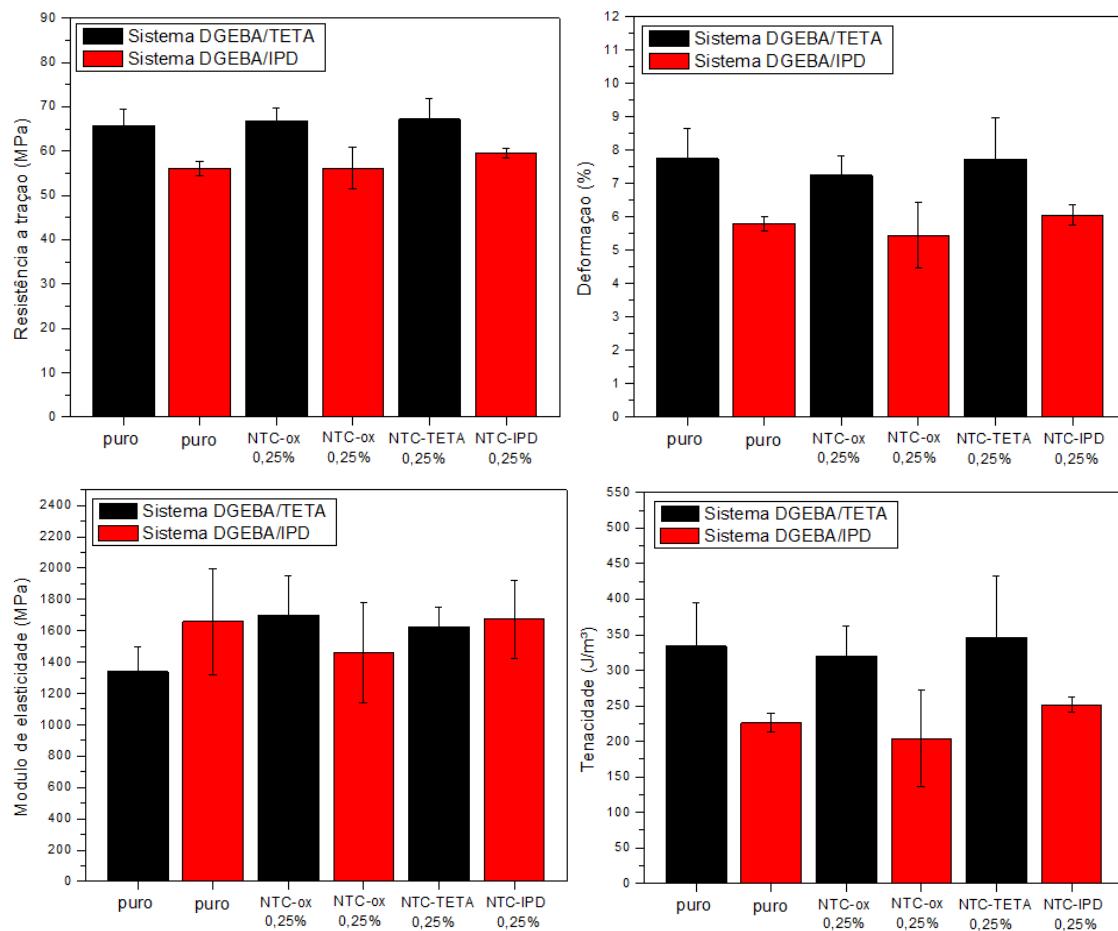


Figura 31. Resultados das análises de tração para nanocompósitos de diferentes formulações.

Observa-se que, assim como nos resultados de flexão, não houve variação significativa nos valores de resistência a tração, deformação e tenacidade para nenhuma das amostras. Já os valores de módulo de elasticidade variaram de forma modesta, com o melhor resultado obtido para a amostra contendo NTC-ox 0,25% do sistema DGEBA/TETA, apresentando um aumento de 27%.

Esses nanocompósitos foram também caracterizados pelo ensaio de Impacto Izod. Os resultados para essas medidas estão apresentados na Figura 32.

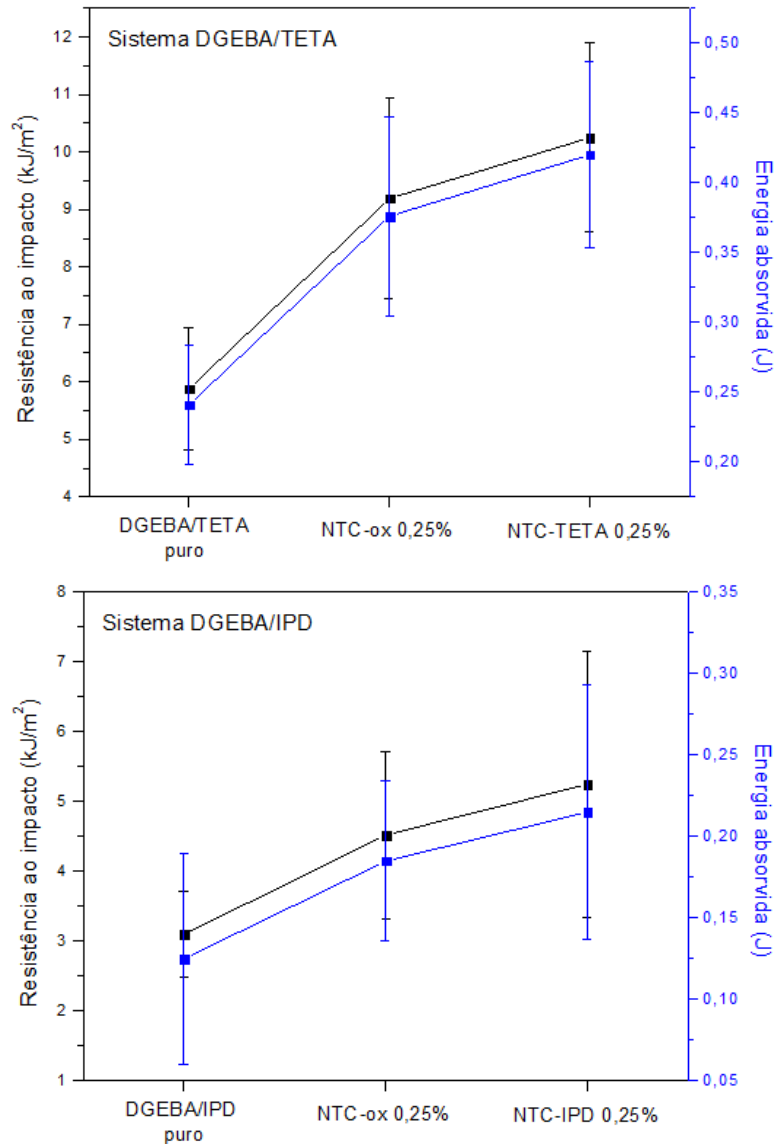


Figura 32. Resultados das análises de impacto para nanocompósitos de diferentes formulações.

Observa-se que, para ambas as formulações, aumentos em resistência ao impacto foram obtidos em todos os compósitos, embora o desvio padrão seja grande. Para o sistema DGEBA/TETA, a amostra contendo NTC-ox 0,25% apresentou ganhos de 56%, enquanto que a que continha NTC-TETA 0,25% teve aumentos de 74%. Já para o sistema DGEBA/IPD, a amostra contendo NTC-ox 0,25% apresentou ganhos de 44%, e a que continha NTC-IPD 0,25% teve aumentos de 67%. Essas melhorias podem estar relacionadas às boas interações aditivo-matriz, promovidas pelos grupos funcionais

presentes nos NTCs modificados, além da boa dispersão desses nanomateriais no polímero hospedeiro [DA SILVA *et al*, 2015].

A caracterização por nanoindentação desses nanocompósitos também foi realizada, sondando a superfície dos materiais até a profundidade de 600 μm . As curvas força-deslocamento obtidas estão apresentadas na Figura 33, enquanto que os valores médios para cada uma das propriedades estudadas estão apresentados na Tabela 10.

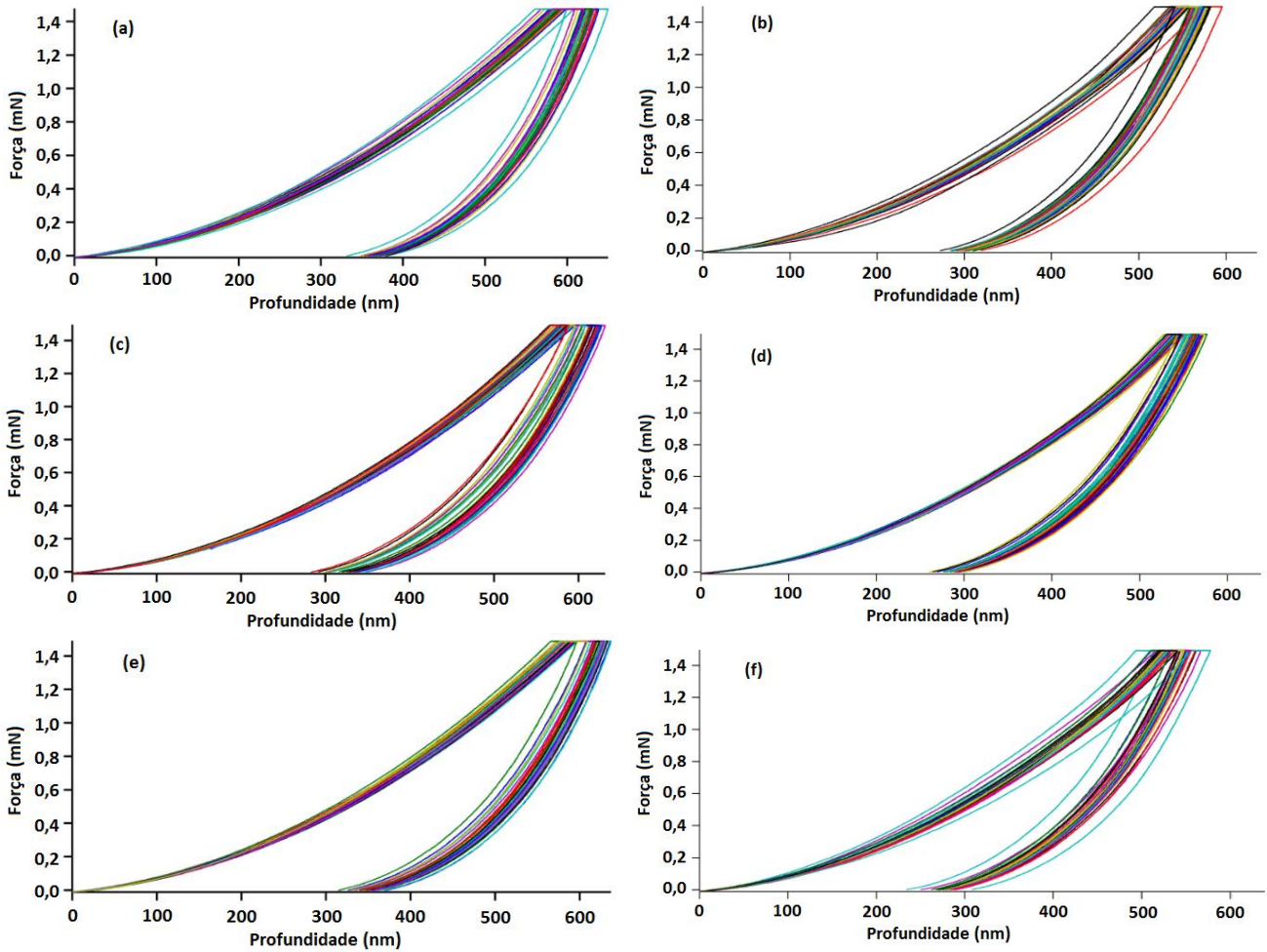


Figura 33. Curvas de nanoindentação para as amostras do sistema DGEBA/TETA: (a) epóxi puro; (b) NTC-ox 0,25% e (c) NTC-TETA 0,25%; e do sistema DGEBA/IPD: (d) epóxi puro; (e) NTC-ox 0,25% e (f) NTC-IPD 0,25%.

Tabela 10. Dados obtidos por nanoindentação para nanocompósitos de diferentes formulações.

| Sistema | Amostra | Módulo de elasticidade (GPa) | Dureza (MPa) |
|------------|----------------|------------------------------|--------------|
| DGEBA/TETA | DGEBA/TETA | 2,52 ± 0,08 | 260 ± 30 |
| | NTC-ox 0,25% | 2,48 ± 0,04 | 280 ± 20 |
| | NTC-TETA 0,25% | 2,59 ± 0,04 | 260 ± 10 |
| DGEBA/IPD | DGEBA/IPD | 2,98 ± 0,08 | 321 ± 13 |
| | NTC-ox 0,25% | 2,98 ± 0,06 | 340 ± 15 |
| | NTC-IPD 0,25% | 3,14 ± 0,09 | 356 ± 20 |

Observa-se que as curvas força-deslocamento se mostraram homogêneas entre as 36 indentações realizadas, o que indica que a distribuição das nanocargas não gerou regiões com resposta mecânica diferenciada na escala sub-micrométrica na superfície. Observa-se também que não há variações expressivas nas propriedades determinadas (módulo de elasticidade e dureza) para nenhuma das amostras analisadas, o que está de acordo com a tendência das demais medidas feitas para esses materiais. É importante ressaltar que os valores de módulo de elasticidade determinados aqui são da mesma ordem de grandeza do que os obtidos nos ensaios de tração e flexão, mas não podem ser comparados com eles de forma direta. Isso porque a técnica de nanoindentação avalia propriedades da sub-superfície do material, enquanto que os ensaios de tração e flexão avaliam propriedades do bulk.

Também foi realizada a caracterização estrutural do epóxi curado, bem como de alguns compósitos por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), para os diferentes sistemas. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 34. Em 3396 cm^{-1} (a), observam-se bandas referentes ao estiramento de O-H [SILVERSTEIN, 2006]. Já na região (b), entre 2961-2849 cm^{-1} , nota-se a presença de bandas que podem ser associadas às deformações de ligações C-H alifáticos [GONZÁLEZ *et al*, 2012]. Em 1606 e 1511 cm^{-1} (c e d), são observadas bandas referentes, respectivamente, à deformação axial assimétrica de ligações C=C de anéis benzênicos, e à ligação C-C aromática [BARBOSA, 2007]. As bandas observadas em 1457 cm^{-1} (e) podem ser atribuídas à deformação angular de ligações O-H. Essas bandas, em moléculas contendo álcoois primários e secundários, tendem a se acoplar com bandas em 1360 cm^{-1} (f), que estão associadas à deformação angular simétrica fora do plano de ligações C-H [BARBOSA, 2007]. Em 1295 cm^{-1} (g), observam-se bandas referentes à deformação de ligações C-O [BARBOSA, 2007]. Já em 1237 e 1180 cm^{-1} (h e i), notam-se bandas que podem ser atribuídas à deformação assimétrica de ligações C-O que envolvem o anel aromático [SILVERSTEIN, 2006; LAU *et al*, 2005]. As bandas (j e k), observadas respectivamente em 1032 e 825 cm^{-1} , podem ser associadas a deformação axial de ligações C-O de éteres, bem como ao estiramento simétrico de C-H do anel benzênico [GONZÁLEZ *et al*, 2012; LAU *et al*, 2005; BARBOSA, 2007]. Não são observadas diferenças significativas entre os espectros apresentados. Portanto, a técnica espectroscópica de FTIR como utilizada não se mostrou sensível à influência das nanocargas nos sinais da matriz polimérica.

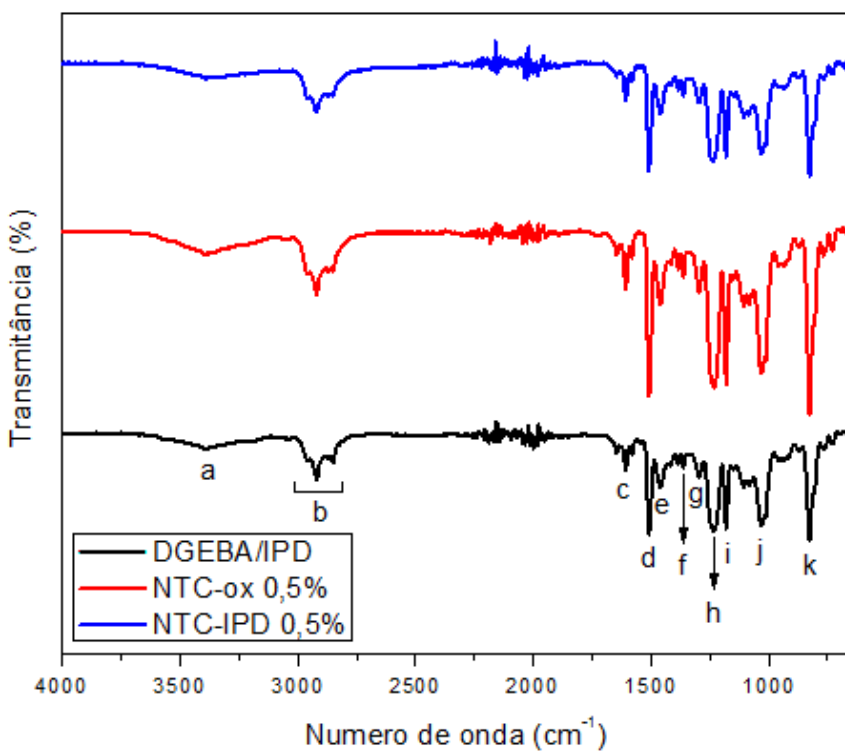
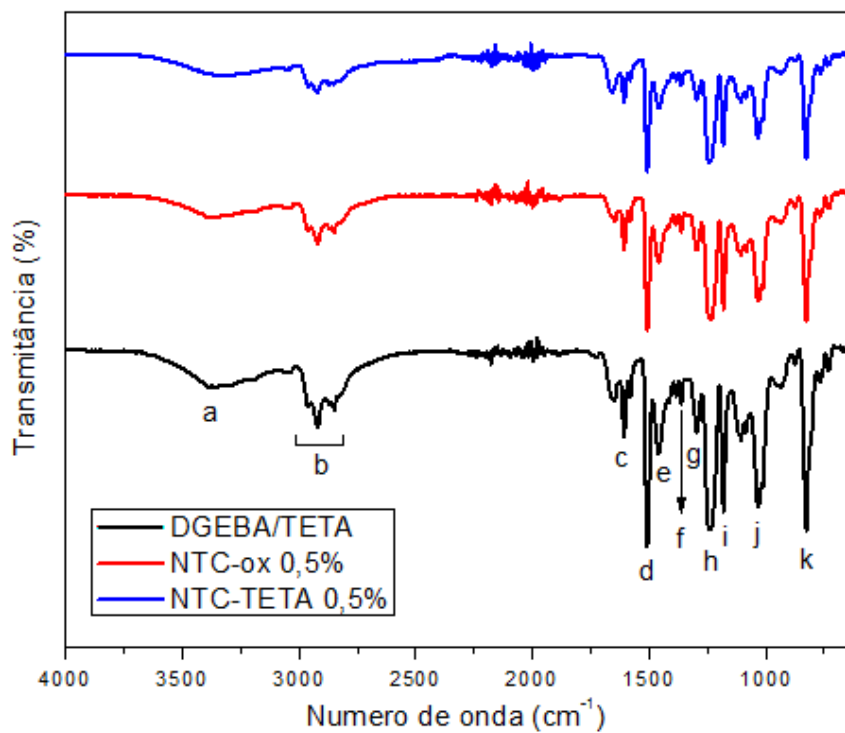


Figura 34. Espectros ATR-IR para amostras de epóxi puro e compostos (a) para o sistema DGEBA/TETA e (b) para o sistema DGEBA/IPD.

7. Conclusões

Por meio desse trabalho, foi possível estudar as reações de superfície em NTCs, de forma a entender qual a natureza das interações aditivo-matriz que são formadas em compósitos envolvendo resina epóxi e nanomateriais de carbono funcionalizados.

Observou-se que as interações nanomaterial funcionalizado-DGEBA se dão por meio da formação de ligações covalentes. Essa reação foi caracterizada por DSC, de modo que o calor in-situ dessas reações foi determinado. Estudos complementares por TG, XPS e MET corroboraram essa hipótese. Além disso, houve um indicativo de que a presença de funções –COOH remanescentes na superfície de nanotubos amina-funcionalizados não é muito vantajosa, uma vez que esses grupos parecem não reagir com a resina epóxi, devido a impedimentos estéricos em sua vizinhança.

A metodologia de caracterização dessas interações, desenvolvida nesse trabalho, é de grande importância na confecção de nanocompósitos poliméricos envolvendo nanomateriais quimicamente modificados, uma vez que permite que customizações de interface sejam feitas, para que interações aditivo-matriz adequadas sejam alcançadas nas mais diversas formulações desse tipo de compósito.

Além disso, compósitos poliméricos de duas formulações diferentes foram preparados, sendo suas propriedades térmicas e mecânicas avaliadas. Observou-se que a adição dos NTCs levou a aumentos em propriedades importantes como o módulo de elasticidade, resistência a tração e resistência ao impacto. Esses aumentos podem ser associados a uma dispersão satisfatória dos aditivos na matriz, bem como a uma eficiente interface epóxi-NTCs modificados, que permitem que uma transferência de carga adequada entre esses materiais seja alcançada.

8. Referências Bibliográficas

- AJAYAN, P. M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite. **Science**, v. 265, n. 5176, p. 1212-1214, 1994.
- ALVES, A. P. P.; TRIGUEIRO, J. P. C.; CALADO, H. D.; SILVA, G. G. Poly (3-hexylthiophene)-multi-walled carbon nanotube (1: 1) hybrids: Structure and electrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 111-120, 2016.
- AN, J-E.; JEON, G. W.; JEONG, Y. G. Preparation and properties of polypropylene nanocomposites reinforced with exfoliated graphene. **Fibers and Polymers**, v. 13, n. 4, p. 507-514, 2012.
- ASHBY, M. F; JONES, D. R. **Engenharia de Materiais, v.1: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- ASSUNÇÃO, F. C. R. (Supervisão) **Materiais avançados no Brasil 2010-2022**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- ASTM D638-10, 2010, “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010, www.astm.org.
- ASTM D790-15, 2016, “Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials”, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org.
- ATIF, R.; SHYHA, I.; INAM, F. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites—A Review. **Polymers**, v. 8, n. 8, p. 281, 2016.
- AYATOLLAHI, M. R.; SHADLOU, S.; SHOKRIEH, M. M.; CHITSAZZADEH, M. Effect of multi-walled carbon nanotube aspect ratio on mechanical and electrical properties of epoxy-based nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 30, n. 5, p. 548-556, 2011.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- BERBER, S.; KWON, Y-K.; TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, vol. 84, p. 4613-4616, 2000.
- BERNAL, C; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais-DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- BORA, C; GOGOI, P.; BAGLARI, S.; DOLUI, S. K. Preparation of polyester resin/graphene oxide nanocomposite with improved mechanical strength. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 6, p. 3432-3438, 2013.
- BOSE, S.; KHARE, R. A.; MOLDENAERS, P. Assessing the strengths and weaknesses of various types of pre-treatments of carbon nanotubes on the properties of polymer/carbon nanotubes composites: A critical review. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 975-993, 2010.

BYRNE, M. T.; GUN'KO, Y. K. Recent advances in research on carbon nanotube–polymer composites. **Advanced Materials**, v. 22, n. 15, p. 1672-1688, 2010.

CALLISTER JR, W. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CASTRO, V. G.; COSTA, I. B.; LOPES, M. C.; LAVALL, R. L.; FIGUEIREDO, K. C. S.; SILVA, G. G. Tailored Degree of Functionalization and Length Preservation of Multiwalled Carbon Nanotubes by an Optimized Acid Treatment Process. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2016.

CHA, J.; JIN, S.; SHIM, J. H.; PARK, C. S.; RYU, H. J.; HONG, S. H. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. **Materials & Design**, v. 95, p. 1-8, 2016.

CHEN, J.; CHEN, Q.; MA, Q. Influence of surface functionalization via chemical oxidation on the properties of carbon nanotubes. **Journal of colloid and interface science**, v. 370, n. 1, p. 32-38, 2012.

CHEN, X.; WANG, J.; LIN, M.; ZHONG, W.; FENG, T.; CHEN, X.; CHEN, J.; XUE, F. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 492, n. 1, p. 236-242, 2008.

CHEN, Z.; DAI, X. J.; MAGNIEZ, K.; LAMB, P. R.; DE CELIS LEAL, D. R.; FOX, B. L.; WANG, X. Improving the mechanical properties of epoxy using multiwalled carbon nanotubes functionalized by a novel plasma treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 145-152, 2013.

CHIANG, Y-C.; LIN, W-H.; CHANG, Y-C. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H₂SO₄/HNO₃ oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 6, p. 2401-2410, 2011.

CHILDRES, I.; JAUREGUI, L. A.; PARK, W.; CAO, H.; CHEN, Y. P. Raman spectroscopy of graphene and related materials. **New developments in photon and materials research**, v. 1, 2013.

DA 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. **Journal of Thermoanalysis Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1021-1027, 2014.

DA SILVA, W. M.; RIBEIRO, H.; NEVES, J. C.; SOUSA, A. R.; SILVA, G. G. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 39, 2015.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TASIS, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 6, p. 833-840, 2008.

DE PAULA, J. N.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; LUDVIG, P.; SOUZA, T. C. C.; ROCHA, J. M.; DE MELO, A. A. V. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries

produced with clinker containing carbon nanotubes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 274-279, 2014.

DE VOLDER, M. F. L.; TAWFICK, S. H.; BAUGHMAN, R. H.; HART, A. J. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. **Science**, v. 339, n. 6119, p. 535-539, 2013.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Nanotechnology in carbon materials. **Nanostructured Materials**, vol. 9, p. 33-42, 1997.

EDWARDS, E. R.; KOSTOV, K. G.; BOTELHO, E. C. Evaluation of the chemical interaction between carbon nanotubes functionalized with TGDDM tetrafunctional resin and hardener DDS. **Composites Part B: Engineering**, v. 51, p. 197-203, 2013.

FANG, M.; WANG, K.; LU, H.; YANG, Y.; NUTT, S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 38, p. 7098-7105, 2009.

FERNANDES, J. V.; SAKHAROVA, N. A.; OLIVEIRA, M. C.; ANTUNES, J. M. Análise inversa em nanoindentação. **Revista da Associação Portuguesa de Análise Experimental de Tensões ISSN**, v. 1646, p. 7078, 2010.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. 3ª Ed. New York: Wiley, 1980.

FIDELUS, J. D.; WIESEL, E.; GOJNY, F. H.; SCHULTE, K.; WAGNER, H. D. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1555-1561, 2005.

GABRIEL, G.; SAUTHIER, G.; FRAXEDAS, J.; MORENO-MANAS, M.; MARTINEZ, M. T.; MIRAVITLLES, C.; CASABO, J. Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines. **Carbon**, v. 44, n. 10, p. 1891-1897, 2006.

GKIKAS, G.; BARKOULA, N.-M.; PAIPETIS, A. S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 6, p. 2697-2705, 2012.

GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H. G.; KÖPKE, U.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 15, p. 2363-2371, 2004.

GOJNY, F. H.; WICHMANN, M. H.; FIEDLER, B.; SCHULTE, K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15, p. 2300-2313, 2005.

GONZÁLEZ, M. G.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins: Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. **Infrared Spectroscopy— Materials Science, Engineering and Technology**, p. 261-284, 2012.

GU, H.; TADAKAMALLA, S.; HUANG, Y.; COLORADO, H. A.; LUO, Z.; HALDOLAARACHCHIGE, N.; YOUNG, D. P.; WEI, S.; GUO, Z. Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle reinforced epoxy nanocomposites. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5613-5624, 2012.

GUDE, M. R.; PROLONGO, S. G.; URENA, A. Effect of the epoxy/amine stoichiometry on the properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 717-723, 2012.

GUO, P.; CHEN, X.; GAO, X.; SONG, H.; SHEN, H. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. **Composites science and Technology**, v. 67, n. 15, p. 3331-3337, 2007.

GUO, P.; SONG, H.; CHEN, X. Interfacial properties and microstructure of multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 517, n. 1, p. 17-23, 2009.

HERNÁNDEZ-PÉREZ, A.; AVILÉS, F.; MAY-PAT, A.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A.; HERRERA-FRANCO, P. J.; BARTOLO-PÉREZ, P. Effective properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy composites using two different tubes. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 6, p. 1422-1431, 2008.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, vol. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

ISO/TC 180:2000: Plastics – Determination of Izod impact strength.

JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; CAMPO, M.; SÁNCHEZ, M.; ROMÓN, C.; UREÑA, A. Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendaring dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 8, p. 3482-3490, 2012.

JOHNSON, A. J. W.; HERSCHLER, B. A. A review of the mechanical behavior of CaP and CaP/polymer composites for applications in bone replacement and repair. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 1, p. 16-30, 2011.

KATTI, P.; BOSE, S.; KUMAR, S. Tailored interface resulting in improvement in mechanical properties of epoxy composites containing poly (ether ether ketone) grafted multiwall carbon nanotubes. **Polymer**, v. 102, p. 43-53, 2016.

KIM, K-S.; PARK, S-J. Influence of surface treatment of multi-walled carbon nanotubes on interfacial interaction of nanocomposites. **Carbon letters**, v. 11, n. 2, p. 102-106, 2010.

KOO, M. Y.; SHIN, H. C.; KIM, W. S.; LEE, G. W. Properties of multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites fabricated by using sonication and shear mixing. **Carbon letters**, v. 15, n. 4, p. 255-261, 2014.

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**, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.

KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 11, p. 1350-1375, 2010.

LAU, K-T.; LU, M.; LAM, C. K.; CHEUNG, H. Y.; SHENG, F. L.; LI, H. L. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 5, p. 719-725, 2005.

LAVALL, R. L.; SALES, J. A.; BORGES, R. S.; CALADO, H. D. R.; MACHADO, J. C.; WINDMOLLER, D.; SILVA, G. G.; LACERDA, R. G.; LADEIRA, L. O. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.

LI, S.; WANG, F.; WANG, Y.; WANG, J.; MA, J.; XIAO, J. Effect of acid and TETA modification on mechanical properties of MWCNTs/epoxy composites. **Journal of materials science**, v. 43, n. 8, p. 2653-2658, 2008.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUO, Y.; ZHAO, Y.; CAI, J.; DUAN, Y.; DU, S. Effect of amino-functionalization on the interfacial adhesion of multi-walled carbon nanotubes/epoxy nanocomposites. **Materials & Design**, v. 33, p. 405-412, 2012.

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**, v. 48, n. 6, p. 1824-1834, 2010.

MA, P-C; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 2010.

MARTONE, A.; FAIELLA, G.; ANTONUCCI, V.; GIORDANO, M.; ZARRELLI, M. The effect of the aspect ratio of carbon nanotubes on their effective reinforcement modulus in an epoxy matrix. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 8, p. 1117-1123, 2011.

MEI, H.; XIA, J.; HAN, D.; XIAO, S.; DENG, J.; CHENG, L. Dramatic increase in electrical conductivity in epoxy composites with uni-directionally oriented laminae of carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 970-976, 2016.

MOCHALIN, V. N.; NEITZEL, I.; ETZOLD, B. J.; PETERSON, A.; PALMESE, G.; GOGOTSI, Y. Covalent incorporation of aminated nanodiamond into an epoxy polymer network. **ACS nano**, v. 5, n. 9, p. 7494-7502, 2011.

MONIRUZZAMAN, M.; DU, F.; ROMERO, N.; WINEY, K. I. Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. **Polymer**, v. 47, n. 1, p. 293-298, 2006.

MONTAZERI, A.; JAVADPOUR, J.; KHAVANDI, A.; TCHARKHTCHI, A.; MOHAJERI, A. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials & Design**, v. 31, n. 9, p. 4202-4208, 2010.

MONTAZERI, A.; MONTAZERI, N. Viscoelastic and mechanical properties of multi walled carbon nanotube/epoxy composites with different nanotube content. **Materials & Design**, v. 32, n. 4, p. 2301-2307, 2011.

MONTEIRO, E.; SOARES, B. G.; LUCAS, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINOU, P.; OKPALUGO, TI T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 24, n. 2, p. 715-720, 2006.

- OKPALUGO, T. I. T.; PAPAKONSTANTINO, P.; MURPHY, H.; MCLAUGHLIN, J.; BROWN, N. M. D. High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs. **Carbon**, v. 43, n. 1, p. 153-161, 2005.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of materials research**, v. 7, n. 06, p. 1564-1583, 1992.
- PAPAGELIS, K.; KALYVA, M.; TISIS, D.; PARTHENIOS, J.; SIOKOU, A.; GALIOTIS, C. Covalently functionalized carbon nanotubes as macroinitiators for radical polymerization. **physica status solidi (b)**, v. 244, n. 11, p. 4046-4050, 2007.
- PASCAULT, J-P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy polymers: New Materials and Innovations**. Wiley, 2010.
- PEACOCK, A. J.; CALHOUN, A. R. **Polymer Chemistry: Properties and Applications**. 1ª Ed. Munique: Hanser, 2006.
- PETRIE, E. M. **Epoxy Adhesive Formulations**. 1ª Ed. New York: McGraw-Hill, 2006.
- POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.
- RABTI, A.; RAOUAFI, N.; MERKOÇI, A. Bio (sensing) devices based on ferrocene-functionalized graphene and carbon nanotubes. **Carbon**, v. 108, p. 481-514, 2016.
- RAMANATHAN, T.; FISHER, F. T.; RUOFF, R. S.; BRINSON, L. C. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 6, p. 1290-1295, 2005.
- SALGUEIRO, W.; RAMOS, J.; SOMOZA, A.; GOYANES, S.; MONDRAGÓN, I. Nanohole volume dependence on the cure schedule in epoxy thermosetting networks: A PALS study. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 5066-5070, 2006.
- SHARMA, S.; MEHRA, N. K.; JAIN, K.; JAIN, N. K. Effect of functionalization on drug delivery potential of carbon nanotubes. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, p. 1-10, 2015.
- SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15, p. 3041-3050, 2007.
- SILVA, W. M.; RIBEIRO, H.; SEARA, L. M.; CALADO, H. D. R.; FERLAUTO, A. S.; PANIAGO, R. M.; LEITE, C. F.; SILVA, G. G. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 1078-1086, 2012.
- SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- SONG, Y. S.; YOUN, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, v. 43, n. 7, p. 1378-1385, 2005.
- SPITALSKY, Z.; TISIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in polymer science**, v. 35, n. 3, p. 357-401, 2010.

SREEPRASAD, T. S.; MALIYEKKAL, S. M.; LISHA, K. P.; PRADEEP, T. Reduced graphene oxide–metal/metal oxide composites: facile synthesis and application in water purification. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 921-931, 2011.

STARKOVA, O.; BUSCHHORN, S. T.; MANNOV, E.; SCHULTE, K.; ANISKEVICH, A. Creep and recovery of epoxy/MWCNT nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 8, p. 1212-1218, 2012.

STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: an Introduction**. 3^a Ed. New York: Oxford University Press, 1999.

SUAVE, J.; COELHO, L. A.; AMICO, S. C.; PEZZIN, S. H. Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science and Engineering: A**, v. 509, n. 1, p. 57-62, 2009.

SYDLIK, S. A.; LEE, J. H.; WALISH, J. J.; THOMAS, E. L.; SWAGER, T. M. Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes for improved adhesives. **Carbon**, v. 59, p. 109-120, 2013.

TAI, Z.; LIU, Y.; LIU, H.; DOU, S. Self-monitoring and self-correcting polymer fibers coated with carbon nanotubes. **Carbon**, v. 109, p. 428-434, 2016.

TANG, L-C.; ZHANG, H.; HAN, J. H.; WU, X. P.; ZHANG, Z. Fracture mechanisms of epoxy filled with ozone functionalized multi-wall carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 7-13, 2011.

TAO, K.; YANG, S.; GRUNLAN, J. C.; KIM, Y. S.; DANG, B.; DENG, Y.; THOMAS, R. L.; WILSON, B. L.; WEI, X. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. **Journal of applied polymer science**, v. 102, n. 6, p. 5248-5254, 2006.

THEODORE, M.; HOSUR, M.; THOMAS, J.; JEELANI, S. Influence of functionalization on properties of MWCNT–epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 3, p. 1192-1200, 2011.

TRIGUEIRO, J. P. C.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Nanocomposites of Graphene Nanosheets/Multiwalled Carbon Nanotubes as Electrodes for In-plane Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 312-322, 2016.

TRIGUEIRO, J. P. C.; SILVA, G. G.; LAVALL, R. L.; FURTADO, C. A.; OLIVEIRA, S.; FERLAUTO, A. S.; LACERDA, R. G.; LADEIRA, L. O.; LIU, J-W; FROST, R. L.; GEORGE, G. A. Purity evaluation of carbon nanotube materials by thermogravimetric, TEM, and SEM methods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 10, p. 3477-3486, 2007.

TSENG, Chun-Hao; WANG, Cheng-Chien; CHEN, Chuh-Yung. Functionalizing carbon nanotubes by plasma modification for the preparation of covalent-integrated epoxy composites. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 2, p. 308-315, 2007.

VAHEDI, F.; SHAHVERDI, H. R.; SHOKRIEH, M. M.; ESMKHANI, M. Effects of carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of epoxy-based composites. **New Carbon Materials**, v. 29, n. 6, p. 419-425, 2014.

VERTUCCIO, L.; RUSSO, S.; RAIMONDO, M.; LAFDI, K.; GUADAGNO, L. Influence of carbon nanofillers on the curing kinetics of epoxy-amine resin. **RSC Advances**, v. 5, n. 110, p. 90437-90450, 2015.

WANG, J-W.; CHEN, Y.; CHEN, B-Z. Synthesis and control of high-performance MnO₂/carbon nanotubes nanocomposites for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 184-197, 2016.

WANG, S.; LIANG, Z.; LIU, T.; WANG, B.; ZHANG, C. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1551, 2006.

WANG, Z.; COLORAD, H. A.; GUO, Z. H.; KIM, H.; PARK, C. L.; HAHN, H. T.; LEE, S. G.; LEE, K. H.; SHANG, Y. Q. Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites. **Materials Research**, v. 15, n. 4, p. 510-516, 2012.

WANG, Z.; SHIRLEY, M. D.; MEIKLE, S. T.; WHITBY, R. L.; MIKHALOVSKY, S. V. The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions. **Carbon**, v. 47, n. 1, p. 73-79, 2009.

WEPASNICK, K. A.; SMITH, B. A.; BITTER, J. L.; FAIRBROTHER, D. H. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 396, n. 3, p. 1003-1014, 2010.

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**, v. 254, n. 1, p. 247-250, 2007.

YADAV, S. K.; CHO, J. W. Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites. **Applied surface science**, v. 266, p. 360-367, 2013.

YANG, K.; GU, M.; GUO, Y.; PAN, X.; MU, G. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 47, n. 7, p. 1723-1737, 2009.

YAPING, Z.; AIBO, Z.; QINGHUA, C.; JIAOXIA, Z.; RONGCHANG, N. Functionalized effect on carbon nanotube/epoxy nano-composites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 435, p. 145-149, 2006.

YU, M-F.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; RUOFF, R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, v. 287, n. 5453, p. 637-640, 2000.

ZAMFIROVA, G.; GAYDAROV, V.; FARAGUNA, F.; VIDOVIĆ, E.; JUKIĆ, A. Influence of carbon nanotubes functionalization on the mechanical properties of polymethacrylate nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 510, p. 169-175, 2016.

ZEHUA, Q.; GUOJIAN, W. A comparative study on the properties of the different amino-functionalized multiwall carbon nanotubes reinforced epoxy resin composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 1, p. 403-411, 2012.

ZHANG, G.; SUN, S.; YANG, D.; DODELET, J. P.; SACHER, E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃ treatment. **Carbon**, v. 46, n. 2, p. 196-205, 2008.

ZHANG, J.; JIA, Z.; JIA, D.; ZHANG, D.; ZHANG, A. Chemical functionalization for improving dispersion and interfacial bonding of halloysite nanotubes in epoxy nanocomposites. **High Performance Polymers**, v. 26, n. 7, p. 734-743, 2014.

ZHANG, J.; YU, M.; LI, S.; MENG, Y.; WU, X.; LIU, J. Transparent conducting oxide-free nitrogen-doped graphene/reduced hydroxylated carbon nanotube composite paper as flexible counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of Power Sources**, v. 334, p. 44-51, 2016.

ZHOU, Y. X.; WU, P. X.; CHENG, Z. Y.; INGRAM, J.; JEELANI, S. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube. **Express polymer letters**, v. 2, n. 1, p. 40-48, 2008.

ZHOU, Y.; PERVIN, F.; LEWIS, L.; JEELANI, S. Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy. **Materials Science and Engineering: A**, v. 452, p. 657-664, 2007.

ZHU, J.; KIM, J.; PENG, H.; MARGRAVE, J. L.; KHABASHESKU, V. N.; BARRERA, E. V. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. **Nano letters**, v. 3, n. 8, p. 1107-1113, 2003.

9. Anexos

ANEXO A - Amino-funcionalização dos NTC-ox

A fim de determinar os parâmetros ótimos de amino-funcionalização dos NTC-ox, foram realizadas diversas sínteses variando parâmetros de reação como potência do micro-ondas; tempo de reação; temperatura de reação e proporção entre os reagentes. Para definir os melhores parâmetros, os materiais sintetizados foram caracterizados por TG, avaliando seus valores de grau de funcionalização, isto é, a porcentagem de massa perdida na região de 120-400 °C. Além disso, avaliou-se também a temperatura de máxima taxa de degradação de ligações da estrutura carbonosa dos nanotubos, que é relacionada à estabilidade térmica dos NTCs.

Para a funcionalização com TETA, partiu-se de um NTC-ox com grau de funcionalização de 7,1% e temperatura de degradação do sistema carbonoso de 582 °C. Os resultados experimentais das variações independentes dos parâmetros de reação estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas A1-A4.

Tabela A1 – Resultados experimentais para ensaios de variação de potência do micro-ondas.

| Potência (W) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|--------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 100 | Reação não ocorre | 582,0 |
| 120 | 13,4 | 552,2 |
| 160 | 12,4 | 556,8 |

Tabela A2 – Resultados experimentais para ensaios de variação de tempo de reação.

| Tempo (min) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 15 | 12,8 | 555,9 |
| 30 | 13,4 | 552,2 |
| 45 | 12,2 | 560,0 |

Tabela A3 – Resultados experimentais para ensaios de variação de temperatura de reação.

| Temperatura (°C) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 70 | 12,8 | 547,4 |
| 120 | 12,8 | 555,9 |

Tabela A4 – Resultados experimentais para ensaios de variação de massa.

| Proporção (g/L) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação de C-C (°C) |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 12,8 | 555,9 |
| 2 | 11,4 | 558,7 |
| 5 | 10,1 | 571,3 |
| 10 | 9,2 | 573,8 |

Desse modo, o conjunto de parâmetros ótimos escolhido, para que a funcionalização dos NTC-ox com TETA fosse satisfatória e viável, foi uma potência de 120 W, tempo de reação de 30 min, temperatura de 120°C e proporção entre os reagentes de 2 g/L.

Já para a funcionalização com IPD, partiu-se de um NTC-ox com grau de funcionalização de 6,5% e temperatura de degradação de 585 °C. Os resultados experimentais das variações independentes dos parâmetros de reação estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas A5-A7.

Tabela A5 – Resultados experimentais para ensaios de variação de potência do micro-ondas.

| Potência (W) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|--------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 120 | 10,6 | 545,2 |
| 160 | 6,9 | 577,8 |
| 200 | 6,5 | 581,0 |

Tabela A6 – Resultados experimentais para ensaios de variação de tempo de reação.

| Tempo (min) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|-------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 15 | 8,8 | 580,4 |
| 30 | 10,1 | 577,8 |
| 45 | 9,3 | 562,0 |

Tabela A7 – Resultados experimentais para ensaios de variação de temperatura de reação.

| Temperatura (°C) | Grau de funcionalização (%) | Temperatura de degradação (°C) |
|------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 70 | Reação não ocorre | Reação não ocorre |
| 120 | 10,1 | 577,8 |

Assim, o conjunto de parâmetros ótimos escolhido, para que a funcionalização dos NTC-ox com IPD fosse satisfatória e viável, foi o mesmo daquele para a funcionalização com TETA.

ANEXO B – Otimização da determinação do calor de reação in situ

A fim de avaliar a possibilidade de detecção dos calores de reação entre grupos funcionais de NTCs modificados e a resina epóxi por DSC, inicialmente foram realizados testes com isoterma a 40°C. Nesses testes, dois conjuntos de amostras foram avaliadas: uma cujos NTC de partida são provenientes do Departamento de Física/UFMG; e outra cujos NTC são comerciais (Coréia). As curvas DSC obtidas para cada um dos conjuntos de amostra estão mostradas na Figura B1.

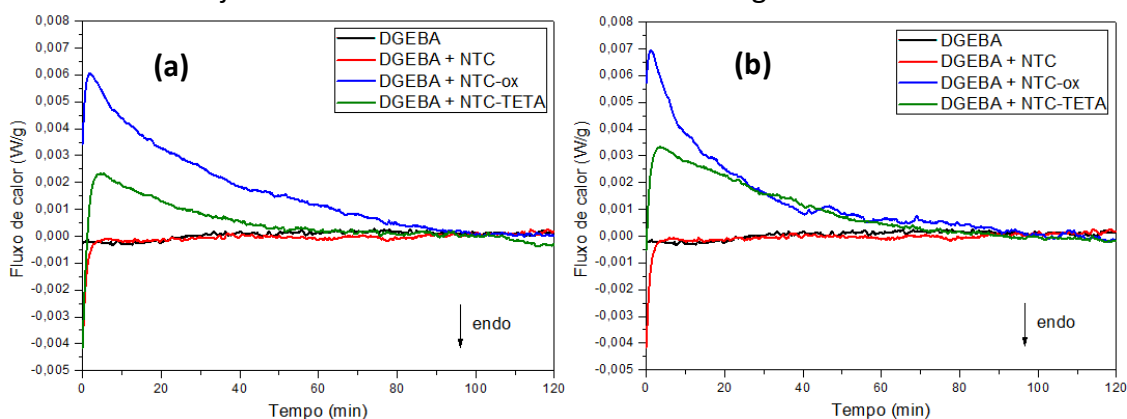


Figura B1. Curvas DSC, medidas em isoterma a 40°C, para o conjunto de amostras (a) com nanotubos comerciais (Coréia); (b) com nanotubos do DF/UFMG.

Observou-se, para ambos os conjuntos, que apenas as amostras contendo NTC funcionalizados apresentaram picos exotérmicos, que podem estar relacionados com o ΔH da reação entre a funcionalização na superfície desses nanomateriais e a matriz polimérica.

Tabela B1 – Valores de variação de entalpia para diferentes amostras medidas em isoterma a 40°C.

| Amostra | Procedência do nanotubo de partida | ΔH (J/g) |
|------------------|------------------------------------|------------------|
| DGEBA | - | 0 |
| DGEBA + NTC | | 0 |
| DGEBA + NTC-ox | DF/UFMG | 9,0 |
| DGEBA + NTC-TETA | | 6,6 |
| DGEBA + NTC | | 0 |
| DGEBA + NTC-ox | Comercial (Coréia) | 11,5 |
| DGEBA + NTC-TETA | | 3,6 |

Na tentativa de melhorar a detecção do pico exotérmico, foram realizadas medidas cujo procedimento se deu com isoterma a 30°C. As curvas DSC obtidas estão apresentadas na Figura B2. Nesse estudo, utilizou-se apenas o conjunto de amostras cujos NTC de partida são provenientes do DF/UFMG. Procurou-se também otimizar a etapa de preparação das amostras, de modo que o tempo de preparo e introdução da amostra no equipamento fossem reduzidos ao mínimo possível.

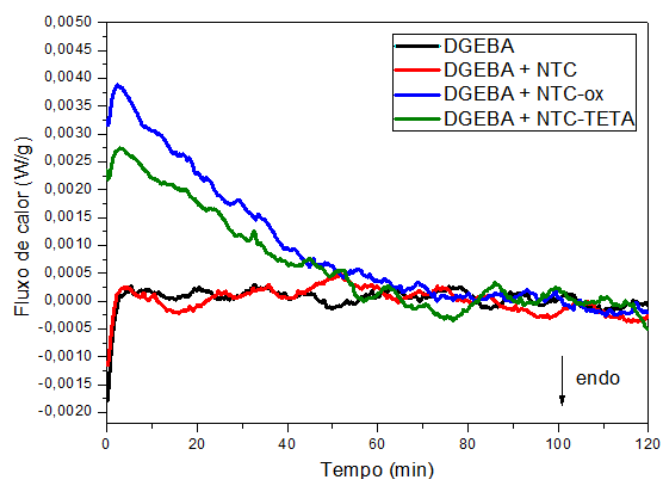


Figura B2. Curvas DSC, medidas em isoterma a 30°C, para o conjunto de amostras com nanotubos do DF/UFMG.

Nesses testes, a mesma tendência foi observada: apenas as amostras que continham NTC funcionalizados apresentaram um pico definido referente ao ΔH . Os valores de ΔH calculados para essas amostras estão apresentados na Tabela B2. Comparando esse conjunto de dados com aqueles medidos em isoterma a 40°C, não foram inicialmente observadas diferenças significativas no perfil das curvas que pudessem auxiliar na detecção completa dos eventos exotérmicos. Contudo, os valores de ΔH apresentaram variações expressivas, o que indica que esse parâmetro é substancialmente afetado pela temperatura de isoterma.

Tabela B2 – Valores de variação de entalpia para diferentes amostras medidas em isoterma a 30°C.

| Amostra | Procedência do nanotubo de partida | ΔH (J/g) |
|------------------|------------------------------------|------------------|
| DGEBA | - | 0 |
| DGEBA + NTC | | 0 |
| DGEBA + NTC-ox | DF/UFMG | 6,6 |
| DGEBA + NTC-TETA | | 4,7 |

A fim de ponderar a influência da temperatura de isoterma na detecção do evento exotérmico, foram realizadas medidas com isotermas em temperaturas variadas. Para isso, a composição da amostra foi fixada, e avaliou-se três temperaturas de isoterma diferentes: 30, 40 e 60°C. As curvas DSC obtidas estão mostradas na Figura B3.

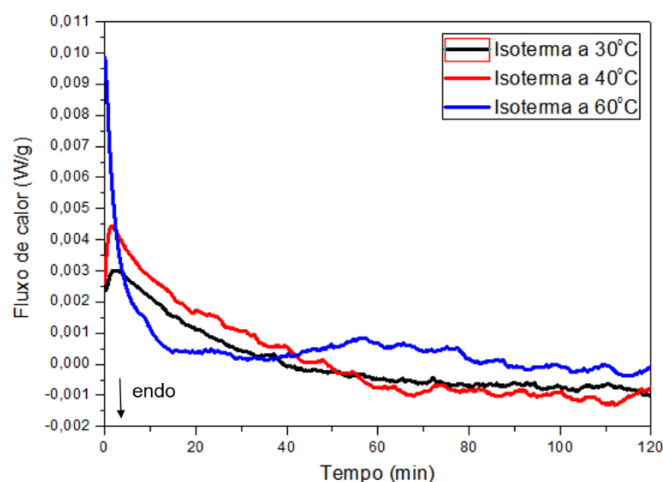


Figura B3. Curvas DSC para amostras de DGEBA + NTC-ox submetidas a diferentes temperaturas de isoterma.

Nota-se que, para a amostra submetida a isoterma a 60°C, não é possível a observação do pico completo. Isso porque a maior quantidade de energia fornecida nesse procedimento fez com que a reação nanomaterial-polímero se processasse muito rapidamente, impossibilitando a adequada detecção do pico exotérmico e, por consequência, afetando fortemente o valor de ΔH obtido (Tabela B3). Para as demais amostras, o pico foi melhor observado, o que sugere que procedimentos de cura a temperaturas mais baixas respondem melhor. A amostra submetida à isoterma a 30°C, por outro lado, apresentou um pico alargado, uma vez que a baixa quantidade de energia fornecida nesse procedimento não foi suficiente para que a reação se processasse com a maior conversão durante as duas horas de análise, afetando também o valor de ΔH obtido (Tabela B3). Desse modo, conclui-se que medidas utilizando procedimentos com temperaturas moderadas são mais apropriadas para a determinação do calor de reação.

Tabela B3 – Valores de variação de entalpia para diferentes temperaturas de isoterma.

| Amostra | Composição da amostra | ΔH (J/g) |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Isoterma a 30°C | DGEBA + NTC-ox (DF/UFMG) | 5,4 |
| Isoterma a 40°C | | 8,4 |
| Isoterma a 60°C | | 1,8 |

Feita a definição das melhores condições de análise, realizou-se a determinação dos calores de reação in-situ para amostras contendo diferentes NTC e/ou diferentes funcionalizações. As curvas DSC obtidas para amostras de nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com tetraetilenopentamina (NTC-TEPA), bem como de amostras de óxido de grafeno funcionalizado com 5-amino-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (GO-IPD), estão apresentadas na Figura B4.

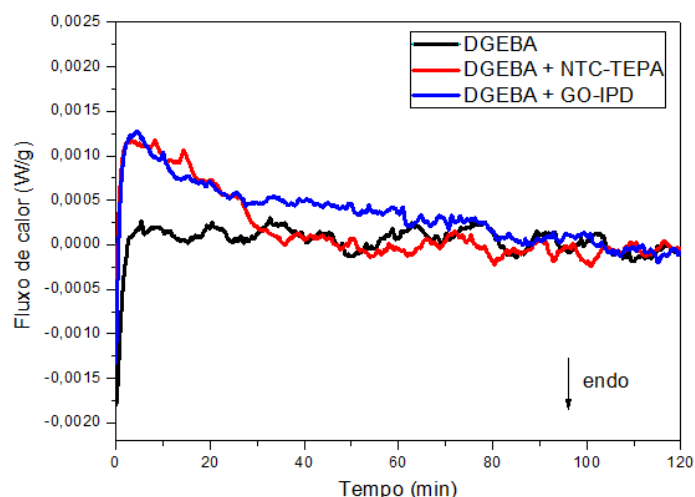


Figura B4. Curvas DSC para amostras com nanomateriais com diferentes funcionalizações.

Ambas as amostras contendo nanomateriais de carbono funcionalizados apresentaram picos exotérmicos, que atribuímos ao ΔH da reação entre a funcionalização na superfície desses nanomateriais e às moléculas epoxídicas. Os valores de ΔH obtidos estão apresentados na Tabela B4.

Tabela B4 – Valores de variação de entalpia para diferentes funcionalizações.

| Amostra | Procedência do nanomaterial de partida | ΔH (J/g) |
|------------------|--|------------------|
| DGEBA | - | 0 |
| DGEBA + GO-IPD | Comercial (Estados Unidos) | 2,5 |
| DGEBA + NTC-TEPA | Comercial (Coréia) | 1,5 |

As medidas com nanomateriais de carbono de natureza diferente como o GO confirmam a hipótese de que o que está reagindo são as funções de superfície com os anéis epóxi.

A fim de avaliar a reprodutibilidade dos resultados das medidas, realizou-se um estudo preliminar, por meio de duplicatas. Para esse estudo, foram utilizados como aditivo tanto o NTC-ox, quanto o NTC-TETA, ambos com NTC de partida proveniente do DF/UFMG. As curvas DSC obtidas estão apresentadas na Figura B5.

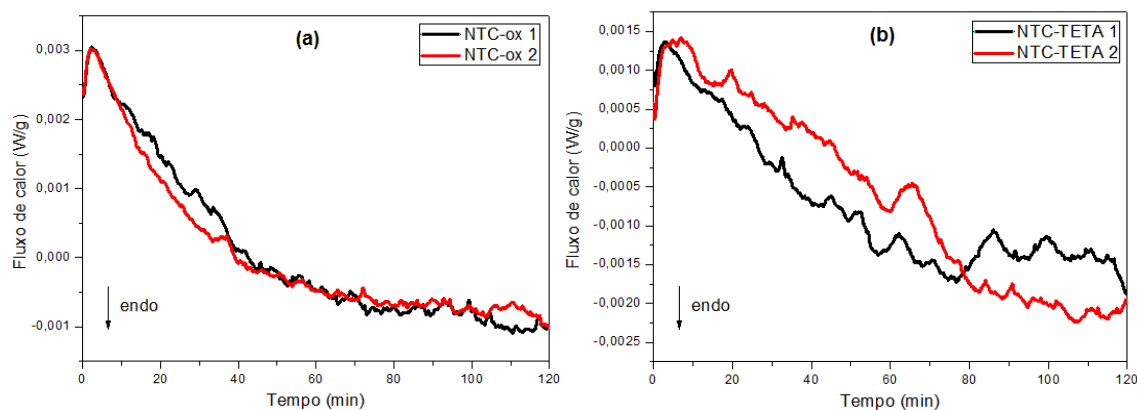


Figura B5. Duplicata de curvas DSC para amostras contendo nanotubos de carbono (a) funcionalizados com grupos oxigenados (b) funcionalizados com trietilenotetramina (TETA).

Observa-se que para ambas as amostras as curvas DSC apresentaram o mesmo perfil, com valores de ΔH sem grandes variações, indicando que as medidas são reprodutíveis. Porém, um estudo mais completo e criterioso nesse aspecto se faz necessário, para que se chegue a uma confirmação consolidada sobre a repetitividade e reprodutibilidade do método de análise desenvolvido.

ANEXO C - Otimização do Phr

Como a amostra MC 130 é uma resina epóxi comercial e, portanto, uma mistura de oligômeros com diferentes graus de polimerização, é necessário que diversos parâmetros de formulação sejam definidos, para que seja possível obter materiais de alto desempenho, com propriedade físico-mecânicas de interesse tecnológico [GARCIA *et al*, 2003].

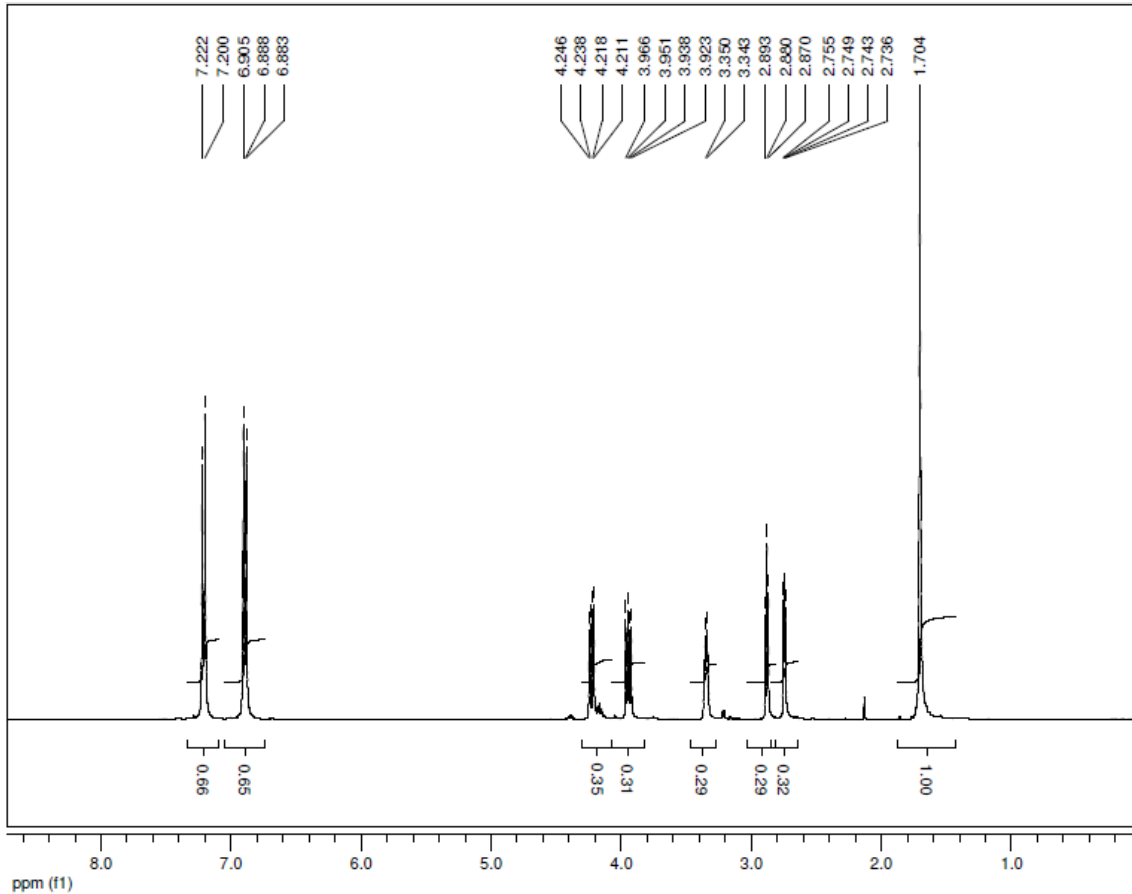


Figura C1. Espectro ¹H-RMN para a resina epóxi MC 130.

Considerando os dados obtidos de ¹H-RMN, podemos determinar o grau de polimerização (n) do pré-polímero [GARCIA *et al*, 2003]:

$$n = \frac{R_P - R_T}{R_T}$$

em que R_P é dado por:

$$R_P = \frac{I_2}{I_1}$$

em que I_1 é a soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos grupamentos epóxi e I_2 é a soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos anéis aromáticos presentes na molécula de DGEBA;

e R_T é dado por:

$$R_T = \frac{I_{2T}}{I_{1T}} = \frac{8}{6}$$

em que I_{1T} é o número de prótons dos grupamentos epóxi e I_{2T} é o número de prótons dos anéis aromáticos.

Além disso, podemos calcular também a funcionalidade (f) do pré-polímero, que representa um valor médio de grupos epóxi por cadeia polimérica, além da massa molar numérica média (\overline{M}_n) e o equivalente peso epóxi, por meio das equações abaixo [GARCIA *et al*, 2003]:

$$F = \frac{1}{R_p} \left[\frac{8(n+1)}{3} \right]$$

$$\overline{M}_n = 284.n + 340$$

$$EEW = \frac{\overline{M}_n}{F}$$

Os valores dos parâmetros calculados para a amostra MC 130 estão apresentados na Tabela C1.

Tabela C1 – Valores calculados de parâmetros para a amostra MC 130.

| Parâmetro | Valor calculado |
|------------------|----------------------------|
| R_p | 1,4944 |
| N | 0,1208 |
| F | 2,0000 |
| \overline{M}_n | 347,31 g.mol ⁻¹ |
| EEW | 187,16 g.eq ⁻¹ |

Esses parâmetros são de extrema importância para a determinação da proporção necessária de agente de cura a ser adicionada ao pré-polímero, para que a reação de cura se dê em proporções estequiométricas. Essa proporção é dada pelo phr, que pode ser definido como a massa, em gramas, de agente de cura, para 100 g de pré-polímero.

O phr pode ser determinado pela equação abaixo:

$$Phr = \frac{PEHA \cdot 100}{EEW}$$

em que PEHA é o peso equivalente em hidrogênio ativo do agente de cura utilizado.

O PEHA para os agentes de cura FD 129 e FD 154 foram determinados por titulação potenciométrica em meio aquoso [GARCIA *et al*, 2007; GARCIA *et al*, 2010]. Para isso, 100 mg de agente de cura diluídos em 50 mL de água destilada foram titulados com HCl 0,2 mol L⁻¹ padronizado. O procedimento foi realizado em quintuplicata, e os resultados estão apresentados na Tabela C2.

Tabela C2 – Valores calculados de parâmetros para as amostras FD 129 e FD 154.

| Amostra | Eq (g/eq) | PEHA | Phr |
|----------------|------------------|--------------|--------------|
| FD 129 | 58,02 ± 3,02 | 29,01 ± 1,51 | 15,5 ± 0,89 |
| FD 154 | 170,60 ± 2,64 | 85,30 ± 1,32 | 45,58 ± 0,71 |

Referências bibliográficas

GARCIA, F. G.; DA SILVA, P. M.; SOARES, B. G.; BRIONES, J. R. Combined analytical techniques for the determination of the amine hydrogen equivalent weight in aliphatic amine epoxide hardeners. **Polymer Testing**, v. 26, n. 1, p. 95-101, 2007.

GARCIA, F. G.; MATUSALÉM, F.; LEYVA, M.; QUEIROZ, A. Determinação da massa equivalente de hidrogênio amina em endurecedores do tipo amina alifática por titulação potenciométrica. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, p. 070-075, 2010.

GARCIA, 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**, v. 22, n. 1, p. 51-56, 2003.