

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
CURSO DE ENGENHARIA AEROESPACIAL

BIANCA SCARAMAL MADRONA

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONSTITUÍDOS DE EPÓXI E
NANOTUBO DE CARBONO

Joinville

2021

BIANCA SCARAMAL MADRONA

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONSTITUÍDOS DE EPÓXI E
NANOTUBO DE CARBONO

Trabalho apresentado como requisito para
obtenção do título de Bacharel no Curso de
Graduação em Engenharia Aeroespacial do
Centro Tecnológico de Joinville da
Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Maurício
Pachekoski

Joinville

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Madrona, Bianca Scaramal Madrona
Nanocompósitos poliméricos contituídos de epóxi e nanotubo
de carbono / Bianca Scaramal Madrona Madrona ; orientador,
Wagner Maurício Pachekoski, 2021.
45 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville,
Graduação em Engenharia Aeroespacial, Joinville, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia Aeroespacial. 2. Materiais Compósitos. 3.
Nanotubos de Carbono. 4. Nancompósitos. 5. Resina epóxi. I.
Pachekoski, Wagner Maurício. II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Graduação em Engenharia Aeroespacial. III.
Titulo.

BIANCA SCARAMAL MADRONA

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONSTITUÍDOS DE EPÓXI E
NANOTUBO DE CARBONO

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Aeroespacial, na Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico de Joinville.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Wagner Maurício Pachekoski
Orientador
Presidente

Prof. Dr. Alexandre Mikowski
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Diego Alexandre Duarte
Membro
Universidade Federal de Santa Catarina

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, professor e amigo Wagner. Obrigada pela paciência e pelo tempo investido nessa pesquisa e no meu crescimento ao longo desses anos. Serei sempre grata a você por ter me apresentado ao mundo dos materiais e ter me dado algo que foi crucial para trilhar meu caminho na graduação. Estendo os agradecimentos a todos os professores e professoras das outras instituições de ensino, UDESC e UEPG, envolvidas na realização dessa pesquisa, em meio a pandemia saber que podíamos contar com diversas pessoas e instituições públicas de ensino de qualidade foi crucial para chegar à conclusão desse trabalho. Aos amigos de laboratório, em especial Angeline, que me fez companhia no trabalho e nas milhões de incertezas que se manifestam nos processos de pesquisa.

Aos meus pais, minhas tatas e cunhados. Obrigada pelo exemplo e suporte. Foram muitas leituras das muitas versões de TCC e dúvidas dos mais diversos tipos. Além de tudo que veio antes e me trouxe até aqui, seguiremos caminhando com os passos lado a lado. Amigos, os de Joinville, que também estiveram no mesmo barco da escrita ou que estão embarcando, cada parágrafo escrito por algum de nós foi celebrado como uma grande “terra à vista”, obrigada por remarmos juntos. Os amigos do velho mundo, não entendiam nada de como funcionava um TCC no Brasil mas sempre estiverem ali com um olhar carinhoso de suporte, obrigada por ter escutado tantas vezes “sorry, i have to work on my thesis” e me encorajado a continuar.

RESUMO

Materiais compósitos têm se mostrado como grande área de desenvolvimento em novos materiais, a tendência ganha investimento uma vez que as propriedades finais do composto podem ser projetadas e controladas pelos processos de fabricação escolhidos. Quando um dos componentes usados na mistura apresenta dimensões nanométricas, considera-se o produto final como um nanocompósito. As resinas epóxi, polímeros termorrígidos utilizados como adesivos e componentes estruturais devido à sua boa resistência térmica, se mostram como matrizes promissoras para desenvolvimento de materiais compósitos. Da classificação dos nanomateriais os nanotubos de carbono (NTC) são estudados como de reforços para desenvolvimentos de nanocompósitos, devido a sua elevada razão de aspecto e boas propriedades mecânicas e também elétricas, as quais podem resultar num compósito com características mecânicas elevadas e elétricas condutoras. Desta maneira esse trabalho pretende estudar a influência dos NTCs na resina termofixa epóxi. Para tal propõe-se o desenvolvimento do nanocompósito pela dispersão mecânica, com a incorporação de reforço nas porcentagens de 12%, 14% e 16%, sendo a porcentagem inferior definida após atingida a manuseabilidade do nanocompósito e a porcentagem superior definida no limite de incorporação de reforço. Após as análises realizadas da morfologia observa-se a formação de redes de percolação, especialmente na maior concentração avaliada, na análise térmica é identificado um deslocamento de 15 °C negativos na temperatura de transição vítrea nas concentrações de 14% e 16%. Após os ensaios mecânicos as tensões médias de ruptura encontradas para o epóxi puro, nanocompósito com 12% de NTC e com 16% de NTC são, respectivamente: 40 MPa, 15 MPa, 5 MPa, já os módulos de elasticidade atribuídos são 22 kPa, 9 kPa e 16 kPa. Considerando os resultados obtidos nas análises elétricas é possível afirmar a ultrapassagem do limite de percolação, sendo os maiores valores de condutividade elétrica atribuídos à concentração de 16%, $8,4 \cdot 10^{-2}$ S/m obtidos pelo método de impedância de duas pontas e $2,8 \cdot 10^{-2}$ S/m na espectrometria de impedância, valores superiores a resina pura em 10 ordens de grandeza.

Palavras-chave: Nanocompósito. Nanotubo de Carbono. Resinas Epóxi.

ABSTRACT

Composite materials are a promising development area when it comes to new materials, this tendency draws attention mostly because the final properties of the material can be designed and controlled by the fabrication processes chosen. When one of the components used on the composite has nanometric dimensions the final material can be named nanocomposite. The epoxy resins are thermoset polymers used as adhesives and structural components due to its high thermo resistance, they are also known as good a good matrix for composite materials. From the nanomaterials the Carbon Nanotubes (NTC) are one of the most studied filling materials due to their high aspect ratio, good mechanical properties and electrical properties, those properties can result in a composite with enhanced mechanical and electrical properties. Therefore, this work aims to study the influence of the NTCs on the thermoset resin. To do so nanocomposites are developed by mechanical mixing and the percentages of filling chosen are 12%, 14% and 16%, the inferior percentage is defined after the material reaching a consistency that allows hand manipulation and the upper percentage defined at the limits of filling incorporation. After the performed analysis, it's observed the presence of a percolation net, most visible in the upper concentration of filling, from the thermal analysis the glass transition temperature was dislocated 15 °C in the negative direction for the 14% and 16% nanocomposites. The mechanical analysis performed resulted in the following mean failure strength 40 MPa, 15 MPa, 5 MPa and Young's module of 22 kPa, 9 kPa e 16 kPa for the net epoxy, 12% NTC and 16% NTC respectively. It is possible to affirm the trespassing of the percolation threshold when observed the results from the electrical analysis, the biggest value for electrical conductivity was found at the higher filling concentration, for the two-pronged impedance $8,4 \cdot 10^{-2}$ S/m and $2,8 \cdot 10^{-2}$ S/m from the impedance spectrometry. When compared to the net epoxy those values shown an improvement of the 10th order in the electrical conductivity.

Keywords: Nocomposites. Carbon Nanotubes. Epoxy resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura básica de uma resina epóxi diglicil éter do bisfenol A (DGEBA)	13
Figura 2 - Representação dos nanotubos de carbono (a) de parede simples (b) de parede múltiplas	14
Figura 3 - Diferentes formas de dispersão dos NTC na matriz. (a) estrutura aglomerada; (b) aglomerados com percolação; (c) pequenos aglomerados com percolação; (d) rede bem dispersa e percolada; (e) boa dispersão sem formação de redes e percolação	16
Figura 4 - O componente maior equivale a mistura espóxi+NTC e a menor ao endurecedor+NTC	20
Figura 5 - Nanocompósito resultante da mistura da resina, endurecedor e NTC antes de passar por conformação.	20
Figura 6 - Conformação dos corpos de prova do nanocompósito e resina pura em molde de silicone.....	21
Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura no nanocompósito com 12% de NTC. Aglomerados de reforço identificados em vermelho.....	24
Figura 8- Microscopia eletrônica de varredura no nanocompósito com 16% de NTC	25
Figura 9 - Curva DSC para o epóxi puro.....	27
Figura 10 - Curva DSC para o nanocompósito com 12% de NTC	28
Figura 11 - Curva DSC para o nanocompósito com 14% de NTC	28
Figura 12 - Curva DSC para o nanocompósito com 16% de NTC	29
Figura 13 - Deslocamento da temperatura de transição vítrea em relação a % de reforço	30
Figura 14 - Curva de Tensão x Deformação para a resina epóxi pura	31
Figura 15 - Curva tensão deformação para o nanocompósito com 12% de NTC	31
Figura 16 - Curva tensão deformação para o nanocompósito com 16% de NTC	32
Figura 17 - Curva de Tensão x Deformação combinada para os diferentes materiais	32
Figura 18 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 12% de NTC.....	35
Figura 19 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 14% de NTC.....	36
Figura 20 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 16% de NTC.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperaturas de transição vítrea para diferentes concentrações de reforço	29
Tabela 2 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para as amostras de Epóxi puro	33
Tabela 3 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para o nanocompósito com 12% de NTC...	33
Tabela 4 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para o nanocompósito com 16% de NTC...	33
Tabela 5 - Valores máximos obtidos pelo ensaio de tração e módulo de elasticidade dos diferentes materiais.....	33
Tabela 6 - Valores de resistividade e condutividade elétrica obtidos pelo método de impedância por 2 pontas	35
Tabela 7 - Valores de resistividade e condutividade elétrica obtidos pelo método de espectrometria de impedância	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CCT – Centro de Ciências Tecnológicas
- CTJ – Centro Tecnológico de Joinville
- d – Distância entre as ponta
- DGEBA – Resina Epóxi Giglicidil Éter do Bisfenol-A
- DTMA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- I – Corrente elétrica
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NTC – Nanotubo de Carbono
- NTMW – Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
- NTSW – Nanotubo de Carbono de Parede Simples
- R – Resistência elétrica
- r – raio da ponta.
- T_g – Temperatura de Transição Vítrea
- UDESC – Universidade Estadual de Santa Catarina
- UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa
- UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
- V – Tensão Elétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo Geral	11
1.1.2 Objetivos Específicos	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1. NANOCOMPÓSITOS	12
2.2 RESINA EPÓXI	13
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO.....	14
2.3 NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE RESINA EPÓXI COM NANOTUBOS DE CARBONO.....	15
3. METODOLOGIA	18
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	18
3.2 COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	19
a) Caracterização Morfológica	21
b) Caracterização Térmica	22
c) Caracterização Mecânica	22
d) Caracterização Elétrica	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	23
4.2 ANÁLISE TÉRMICA	26
4.3 ANÁLISE MECÂNICA.....	30
4.4 ANÁLISES ELÉTRICAS	34
5. CONCLUSÃO	38
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	39

1. INTRODUÇÃO

Materiais compósitos são resultado da junção de dois ou mais materiais imiscíveis que, quando combinados, produzem um novo composto com propriedades mecânicas de rigidez, peso e desempenho diferentes dos materiais individuais. Tais propriedades podem ser projetadas e controladas dependendo dos processos de produção empregados na combinação das matérias primas (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

A escolha do material a ser usado nas áreas de aplicação de compósitos depende dos requisitos principais da indústria de aplicação sendo, custos, disponibilidade de mercado e principalmente as propriedades mecânicas os principais objetivos a serem alcançados. No caso da indústria aeroespacial, o desempenho mecânico associado à baixa densidade, são priorizados, em relação aos custos (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Uma das propostas de desenvolvimento de compósitos para aplicação estrutural na indústria, é a combinação de polímeros reforçados com materiais os quais potencializam as propriedades mecânicas e térmicas, geralmente consideradas baixas em polímeros quando comparadas a outros materiais de uso estrutural. Quando o material a ser combinado à matriz possui dimensões nanométricas, o compósito final é considerado um nanocompósito (PAIVA; MORALE, 2006).

Nesse contexto, a resina epóxi, que é um polímero termorrígido de alto desempenho com características multifuncionais, é um material conhecido como matriz para compósitos, visto que apresenta bom desempenho a altas temperaturas (LEVY NETO; PARDINI, 2006). Para proporcionar o reforço à matriz, o Nanotubo de Carbono (NTC), se mostra como um campo emergente de pesquisas para aplicações em semicondutores e componentes estruturais (MEYYAPPAN, 2012)

Os nanotubos de carbonos são estruturas cilíndricas formadas a partir de folhas de grafeno, são leves, possuem elevada razão de aspecto, elevadas propriedades elétricas e mecânicas (MEYYAPPAN, 2012; ZARBIN, 2007). Descobertos por Iijima (1991), abriram caminho para um campo de pesquisa indicando novas perspectivas para a tecnologia eletrônica, principalmente na possibilidade do desenvolvimento de componentes em escalas nanométricas (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

A partir da escolha desses dois materiais, este trabalho propõe o desenvolvimento de um nanocompósito usando a resina Epóxi como matriz e NTC de parede múltiplas, como nano cargas para reforço estrutural, seguido de uma análise da dispersão de cargas e da caracterização mecânicas e elétrica do material resultante. A proposta desse estudo em

questão é incorporar uma quantidade de reforço suficiente para garantir a manuseabilidade do nanocompósito resultante, na tentativa de desenvolver um material de engenharia que apresente as facilidades de processamento e aplicação de uma resina epóxi bi componente como o Durepoxi, de forma a combinar as propriedades de alto desempenho elétrico esperadas pela escolha do reforço de nanotubos de carbono com a facilidade e usabilidade de um produto comercial.

A metodologia pressupõe uma pesquisa experimental, permeada nas orientações procedimentais de Guo et al. (2007), Opelt (2013), Coppio (2012) e Liu et al. (2007) cuja hipótese de pesquisa se estabelece na premissa de que, ao ultrapassar o limite de percolação da mistura alterações nas propriedades mecânicas e elétricas do compósito são esperadas. Para produção do nanocompósito e realização das análises propostas para realização desse trabalho serão utilizadas as instalações e equipamentos disponíveis no Centro Tecnológico de Joinville (CTJ) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), e também na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Setor .

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar as variações de propriedades do polímero termofixo Epóxi com acréscimo de nanotubos de carbono em diferentes concentrações na sua composição.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Estudar a viabilidade de produção do nanocompósito a partir de matriz Epóxi e NTC por meio da dispersão mecânica em altas concentrações.
- Avaliar a dispersão dos NTC na matriz por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).
- Estudar a variação das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas do nanocompósito e comparar em relação à resina pura.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com objetivo de desenvolver um nanocompósito de matriz epoxídica com nanotubos de carbono, os conceitos fundamentais para compreensão dos requisitos de seleção, fabricação e desempenho desse novo compósito, bem como as particularidades dos materiais selecionados, como matérias primas, são apresentados a seguir.

2.1. NANOCOMPÓSITOS

Compósitos partem do princípio da junção de diferentes materiais, a fim de combinar as propriedades em um único composto resultante. Geralmente os compósitos são constituídos pela fase de matriz ou fase contínua e a fase dispersa ou de reforço (CALLISTER, 2008). Quando a fase dispersa na matriz do material compósito apresenta dimensões nanométricas, entre 10 e 100 nm, considera-se um nanocompósito, que pode ser oriundo da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos (PAIVA; MORALE, 2006).

O desenvolvimento dessa classe de materiais se sustenta na dependência das propriedades do material em relação ao tamanho das partículas constituintes. Se essas ultrapassam certos tamanhos críticos, alterações nas propriedades mecânicas, óticas, elétricas e magnéticas são esperadas. Os valores de tamanhos críticos dependem dos materiais e propriedades a serem avaliadas (ZARBIN, 2007).

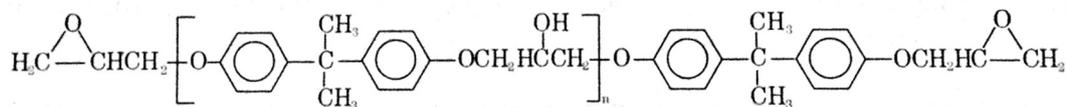
Em nanocompósitos de matriz polimérica com incorporação de reforço na forma de partículas inorgânicas nanométricas, que possuem elevada área de superfície, observa-se a influência da área superficial na dispersão desse reforço na matriz. Quanto maior a área superficial, mais dispersas as partículas estão no polímero, e maiores as interações químicas entre a carga e a matriz, o que pode resultar na modificação do comportamento mecânico e térmico, tidos como dependentes da homogeneidade do material final (ESTEVES et al., 2004).

Ao dispersar um reforço na matriz, aglomerados, denominados cluster, podem se formar. Essa configuração não é desejada, considerando que essas estruturas possuem baixa área superficial e ainda podem funcionar como concentradores de tensão diminuindo a resistência mecânica do compósito (SILVA; SANTOS; PEZZIN, 2013). Portanto, o desempenho do nanocompósito depende do tamanho das partículas constituintes, da incorporação e dispersão dessas na matriz e da homogeneidade do material resultante.

2.2 RESINA EPÓXI

Resinas epóxi são polímeros termorrígidos de alto desempenho constituídas de, no mínimo, dois grupos funcionais epóxi terminais, utilizados amplamente como adesivos, base para materiais laminados e matrizes para compósitos. As resinas mais conhecidas têm como base o diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), cuja estrutura básica da molécula está evidenciada na Figura 1 (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Figura 1 - Estrutura básica de uma resina epóxi diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA)



Fonte: Levy Neto e Pardini (2006, p. 19).

Polímeros termorrígidos possuem cadeias que formam redes tridimensionais fixas as quais impedem a movimentação das estruturas reticulares, conferindo ao material elevada resistência mecânica, rigidez e dureza, associadas a baixa ductibilidade e resistência ao impacto e alta temperatura de transição vítrea (T_g) (ASKELAND, 2008).

As propriedades esperadas da resina são atingidas após o processo de cura, que transforma o reagente epoxílico de baixa massa molar em um material reticulado, característico de um polímero termorrígido, o qual apresenta traços da resina epóxi e do endurecedor utilizado (RIEGEL; FREITAS; SAMIOS, 1999). O processo começa com a polimerização dos anéis C-O-C encontrados nas moléculas do epóxi que são abertos, as ligações rearranjadas para unir moléculas e formar as cadeias, e por fim, o agente de cura é inserido para as reações de reticulação das cadeias (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Este processo de obtenção da resina epóxi pode ser realizado de diversas maneiras, e o tipo de reação de cura é determinado pelo agente empregado. O endurecedor influencia também na cinética da reação e no ciclo de processamento, fatores que afetam as propriedades finais do material curado. Os agentes de cura podem ser amínicos alifáticos ou aromáticos, ou anidridos (LEVY NETO; PARDINI, 2006).

Ainda segundo Levy Neto e Pardini (2006), o cálculo da porcentagem de endurecedor a ser usado na resina deve ser feito de modo que, ao fim do processo de cura, nenhum grupo epóxi ou agente de cura seja encontrado não reagido. A resistência a tração de sistemas epóxis curados variam de 40 a 90 MPa, o módulo de elasticidade varia de 2,5 a 6,0 GPa, com

deformação de ruptura variando na faixa de 1 a 6% e, ainda, resistência a compressão de 100 a 220 MPa. As resinas epóxis são materiais dielétricos ideais, com características elétricas isolantes. Em tais materiais, os valores obtidos de condutividade elétrica apresentam uma forte dependência da frequência (SANDLER et al., 1999).

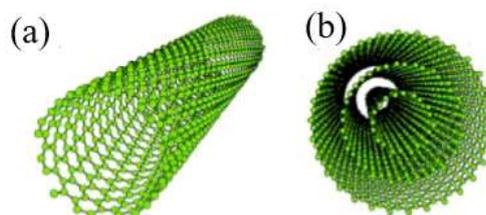
Investigando as propriedades elétricas de nanocompósitos com matriz epóxi Gardea e Lagoudas (2014), a condutividade elétrica, em relação , a frequência foi medida para a resina pura e também para diferentes concentrações de reforço, os valores encontrados apontam uma variação na condutividade elétrica da resina que varia entre 10^{-14} e 10^{-5} S/cm para frequências entre 0 até 10^8 Hz, respectivamente. Para valores tabelados Loss (2014) atribui ao epóxi uma condutividade de 10^{-8} S/m.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta de um dos mais estudados materiais da classe dos nanomateriais é atribuída a Iijima (1991), o qual produziu tubos gráfiticos por descargas elétricas. Os Nanotubos de Carbono caracterizam-se pelo enrolamento concêntrico de uma, ou várias folhas de grafeno, com diâmetros nanométricos. A folha de grafeno é definida como uma estrutura bidimensional, formada pela junção helicoidal de átomos de carbono de hibridização sp^2 (ZARBIN, 2007).

Os NTCs podem ser classificados em nanotubos de carbono de parede simples (NTSW), resultantes do enrolamento de apenas uma folha de grafeno e em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTMW), os quais são provenientes do enrolamento de mais de duas camadas de grafeno concêntricas e distanciadas entre si. As duas classificações dos NTC são representadas na figura 2 (IIJIMA, 1991; ZARBIN, 2007).

Figura 2 - Representação dos nanotubos de carbono (a) de parede simples (b) de parede múltiplas



Fonte: Zarbin (2007, p. 1473).

Independente da classificação esse nanomaterial é de interesse considerando suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. As estruturas tubulares se conectam permitindo grandes distorções não coplanares, e a resistência da ligação carbono-carbono mantém as folhas de grafeno juntas, conferindo ao material alta resistência ao cisalhamento e a fratura. A combinação dessas características permite o uso de NTC no desenvolvimento de materiais leves com boa maleabilidade e resistência (MEYYAPPAN, 2012).

As inúmeras pesquisas a respeito das propriedades dos NTC, sintetizadas em Harris (2009), apontam valores altos, quase inatingíveis por outros materiais. Tem-se que propriedades mecânicas podem chegar a 1 TPa de módulo de elasticidade (E) 50 GPa de resistência a tensão, e a condutividade térmica pode apresentar valores superiores a 3000 W/mK. Tais características variam dependendo do processo de obtenção do NTC e da classificação à qual pertence. Os NTMW apresentam valores mais baixos que os NTSW, o que justifica a necessidade do desenvolvimento de melhores métodos para obtenção desse nanomaterial (HARRIS, 2009).

No que diz respeito às propriedades elétricas, a alta razão de aspecto, o tamanho nanométrico e a alta condutividade elétrica evidenciam o uso dos NTC em combinações, as quais podem transformar um material eletricamente isolante em um composto condutor devido a redução do limiar de percolação elétrica atingido, mesmo em baixas concentrações de NTC adicionados ao material (WYNEY; KASHIWAGI; MU, 2007).

Para um polímero contendo uma carga condutiva dispersa, o limiar de percolação é tido como limite a ser atingido alterando a condutibilidade elétrica do material (HARRIS, 2009). De acordo com Ribeiro, Botelho e Costa (2015), além da influência da razão de aspecto, quanto melhor a dispersão no NTC no polímero menores são os limites de percolação, visto que a condução elétrica ocorre por meio de redes interligadas de nanotubos possibilitando o transporte de elétrons. O processo de construção dessas redes é diretamente influenciado pela dispersão de cargas, sendo que a formação de aglomerados compromete os limites de percolação devido à diminuição da razão de aspecto e da má dispersão dos elementos.

2.3 NANOCOMPÓSITO POLIMÉRICO DE RESINA EPÓXI COM NANOTUBOS DE CARBONO

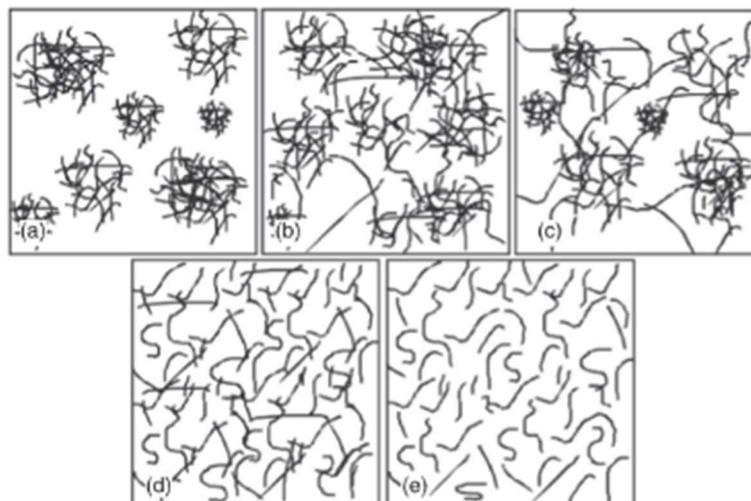
Nanocompósitos reforçados com NTC têm sido amplamente estudados em matrizes cerâmicas, poliméricas e metálicas, sendo combinações poliméricas as que apresentam

maiores vantagens nas melhorias das propriedades do material compósito. A adição do reforço modifica as propriedades da mistura. A adesão entre a nano carga e a matriz é um fator crucial, determina a forma como as alterações vão acontecer (HU et al., 2012).

O preparo dos nanocompósitos apresentam alguns desafios devido a grande área de contato e as forças de Wander Waals, as quais determinam a tendência dos NTC de formar aglomerados, e a dificuldade em formar ligações entre os tubos e a matriz. Para tanto, diferentes técnicas de incorporação do reforço na matriz são estudadas, em que as mais conhecidas são mistura de soluções, procedimento de fusão e polimerização *in situ* (HARRIS, 2009; KENNY et al., 2011).

Na Figura 3, as possíveis formas de dispersão de NTC na matriz são apresentadas, além das análises morfológicas a dispersão também pode ser evidenciada pelas alterações das propriedades do compósito, a percolação elétrica e condutividade, por exemplo, são indicativos do estado de dispersão dos reforços (KASALIWAL et al., 2011). Se observado a Figura 3(c), mesmo que mal dispersos, os NTC ainda formam redes conectadas entre si, o que pode garantir propriedades semicondutoras ao material, fato não observado no quadro (e) visto que a boa dispersão e distribuição não garantiu o contato entre os tubos, condições necessárias para ultrapassagem do limite de percolação do material.

Figura 3 - Diferentes formas de dispersão dos NTC na matriz. (a) estrutura aglomerada; (b) aglomerados com percolação; (c) pequenos aglomerados com percolação; (d) rede bem dispersa e percolada; (e) boa dispersão sem formação de redes e percolação



Fonte: Kasaliwal et al. (2011, p.100).

Uma das propostas para melhorar a dispersão dos reforços na matriz é a funcionalização dos NTC, esse processo previne a formação de aglomerados e influencia na

interação interfacial, a funcionalização pode acontecer pela combinação dos nanotubos com reagentes ácidos e amínicos (COPPIO, 2012; HU, 2012). Além da funcionalização uma outra alternativa é adicionar um processo de ultrasonificação na etapa de incorporação do reforço na matriz (KUMAR, GUPTA, 2021; ROY, PETROVA, MITRA, 2018).

Além das influências nas propriedades do material a adição das nanocargas altera também as características químicas do processo de cura da matriz, dessa forma a avaliação da variação do grau de cura com o tempo é uma das análises geralmente realizadas. Coppio (2012) analisou a cura de resinas epóxi com a adição de NTC funcionalizados e não funcionalizados, os resultados obtidos indicam aceleração no processo de cura das resinas que receberam os nanotubos com tratamento térmico ou ácido em relação à resina pura ou com a adição de NTC não funcionalizados, e aumento da entalpia de cura também para estas duas amostras, que apresentaram uma maior homogeneidade e alinhamento dos reforços, o que segundo a autora pode influenciar nas propriedades térmicas do composto.

Outra análise da influência da adição de NTC, de paredes múltiplas e funcionalizados, em resinas epóxi desenvolvida por Silva (2014), aponta que para uma composição de 0,5% em massa de NTMW aminados ocorreu aumento de cerca de 20 °C na temperatura de transição vítrea e ganhos de 17 a 358% na resistência ao impacto. As propriedades térmicas avaliadas por Roy, Petrova e Mitra (2018) também evidenciam o aumento da T_g com a adição das nanopartículas, as diferentes formas de funcionalização dos NTCs refletiram de formas diferentes do deslocamento da temperatura de transição vítrea, de acordo com os autores as afinidades dos grupos -OH na cadeia polimérica com a superfície dos nanotubos são possíveis responsáveis pela redução da mobilidade entre cadeias e conseqüente elevação da T_g .

Para nanocompósitos contendo baixa concentração de NTMW oxidados ou aminados, as concentrações analisadas variaram em 0,5 até 1% de composição em massa. Em referência às análises térmicas e elétricas a proposta de que NTSW não funcionalizados poderiam potencializar essas características foi analisada por Biercuk et al. (2002), os resultados obtidos mostram que para um nanocompósito de 1% NTSW a condutividade térmica aumentou 70% a 40 K, crescendo até 125% na temperatura ambiente, e das propriedades elétricas o limite de percolação, foi atingido em concentrações de 0,1 e 0,2 wt % SWNT. Contribuindo ainda mais com a comprovação do limite de percolação teórico, Pilawka, Paszkiewicz e Rosłaniec (2012) obtiveram condutividade de 10^{-4} S/cm com a incorporação de NTC 0,5% em massa, evidenciando a ultrapassagem do limite de percolação.

Na literatura, os trabalhos que incorporaram porcentagens maiores de NTC na matriz epoxídica, Wang et al. (2004) atingiu concentrações de até 39% de incorporação de NTSW, o processo de fabricação das amostras incluiu a funcionalização dos nanotubos em acetona, produção de filmes finos e produção do compósito final por prensagem a quente. Das análises o módulo de perda dos compósitos finais atingiu valores de 15 GPa, 429% maior que o da resina pura, neste mesmo estudo as propriedades mecânicas do compósito apresentaram valores menores do que os esperados, para os autores novos estudos são necessários para melhor avaliar essas propriedades (WANG et al., 2004).

Para o caso de NTMW, tratados com ácidos e sonificados na resina epóxi, visando melhor incorporação e dispersão na resina epóxi, Guo et al. (2007), observou que conforme o aumento da porcentagem de NTC adicionada a resina, a resistência a tensão aumentou até atingir o valor máximo de 69,7 MPa na concentração de 8% em massa, além disso a resistência a fratura foi alterada, atingindo valores mais altos, em contrapartida o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento da concentração do reforço na matriz. A adição de nanopartículas em altas concentrações e sem técnicas de funcionalização adequadas pode causar uma piora no desempenho do nanocompósito em relação ao epóxi puro visto que a má dispersão do reforço pode criar pontos concentradores de tensão, cavidades e irregularidades (KUMAR, GUPTA, 2021). Roy, Petrova e Mitra (2018) avaliam que a melhora das propriedades mecânicas acontece melhor em baixas concentrações de NTCs, segundo eles existe uma concentração ótima de reforço que potencializa as propriedades mecânicas, acima dessa concentração as propriedades do nanocompósito podem ser inferiores às da matriz pura.

3. METODOLOGIA

Considerando os objetivos específicos, desenvolver o material, avaliar a dispersão de cargas e caracterizar mecânica e eletricamente o nanocompósito resultante, os materiais e processos de preparação e análise das amostras são apresentados a seguir.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para elaboração do nanocompósito polimérico a resina epóxi utilizada foi a resina epóxi HARD HEC 10. Na cura, o endurecedor utilizado tem como base a mistura de aminas HARD HEH 2002. A proporção de mistura recomendada pelo fabricante é de 5:1 (massa/massa) de resina para endurecedor. As nanocargas utilizadas na forma de nanotubos

de carbono fabricados pela Chendgu Organic Chemiacals Co. Ltd, categoria TNIM4 com pureza maior que 90%, com dimensão externa e interna de 10 a 30 nm e 5 a 10 nm respectivamente, o comprimento é de 10 a 30 μm com área superficial de 110 m^2/g e condutividade elétrica maior que 10^4 S/m .

3.2 COMPOSIÇÃO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A partir da proposta inicial do trabalho em desenvolver o nanocompósito a partir da mistura manual com altas concentrações de NTC para atingir a manuseabilidade das amostras, três diferentes composições foram selecionadas para as análises. De acordo com a literatura, o limite de percolação do material varia de resina para resina, dessa forma para ultrapassar esse limite, as composições em massa de NTC incorporados na resina escolhidas foram de 12%, 14% e 16%, além da hipótese de ultrapassagem do limite de percolação, outra característica observada para a determinação da quantidade de agregado na matriz foi a quantidade mínima de NTC para que a amostra permitisse manipulação manual, encontrada em 12% e a capacidade máxima de incorporação do agregado sem que o nanocompósito se tornasse quebradiço observada em 16%, considerando esses dois limites o valor intermediário se 14% foi definido. Amostras de resina pura também foram preparadas para análises.

Na preparação dos nanocompósitos a adição do NTC foi feita tanto na resina quanto no endurecedor respeitando as concentrações estipuladas proporção de mistura em massa recomendada pelo fabricante de 5:1 (massa/massa) de resina para endurecedor, de forma manual, resultando em duas massas na cor preta e de características semelhantes, Figura 4, sendo a maior massa resultante da mistura epóxi+NTC e a massa menor endurecedor+NTC. Essas duas partes foram então misturadas manualmente durante dez minutos para garantir uma mistura homogênea entre a resina e endurecedor para que a cura aconteça de forma uniforme.

Figura 4 - O componente maior equivale a mistura espóxi+NTC e a menor ao endurecedor+NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Completado o tempo de mistura o nanocompósito se encontra na forma de massa única, figura 5, que pode então ser modelado na forma desejada. Para as análises propostas neste estudo foram produzidos películas finas, e corpos de prova para ensaio mecânicos em plásticos seguindo a norma ASTM D638. Para os filmes finos, o nanocompósito foi prensado com auxílio de um bastão de vidro cilíndrico sobre película antiaderente, já os corpos de provas foram conformados em moldes de borracha de silicone como mostrado na Figura 6.

Figura 5 - Nanocompósito resultante da mistura da resina, endurecedor e NTC antes de passar por conformação.

Fonte: Elaborada pela autora (2021).



Figura 6 - Conformação dos corpos de prova do nanocompósito e resina pura em molde de silicone



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Depois do processo de conformação os corpos de prova e filmes completam o processo total de cura em 24 horas em temperatura ambiente e são posteriormente desenhados e armazenados com identificação de concentração de NTC.

3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Para avaliação da dispersão dos NTC na resina e obtenção das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de cada composição e da resina pura as técnicas de análise propostas estão indicadas a baixo.

a) Caracterização Morfológica

A análise proposta para avaliar as características morfológicas do sistema é a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para realização do ensaio a amostra foi preparada e recoberta com película de ouro. A avaliação da morfologia do material compósito final é interessante, visto que as propriedades finais do material resultante são influenciadas por estas características. A análise ocorreu por um microscópio JEOL, modelo JEM 2100, tal análise pode ser usada para avaliar a dispersão das cargas na matriz e a homogeneidade da mistura.

b) Caracterização Térmica

Para caracterização térmica a análise realizada foi a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A partir desta análise, é possível acompanhar as alterações do material epóxi/NTC em relação à resina epóxi pura. Valores de temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e grau de cristalinidade podem ser obtidos e comparados. A análise ocorreu na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) pelo Laboratório de Caracterização Térmica do Departamento de Engenharia de Materiais. O aparelho utilizado foi um modelo DSC-60 da marca Shimadzu. Os testes foram realizados sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 40 ml/min com uma faixa de temperatura de 50 °C até 250 °C com taxa de 10° C/min, com dois ciclos de aquecimento.

c) Caracterização Mecânica

Para obtenção da curva: tensão em função da deformação, a qual possibilita o cálculo do módulo de elasticidade, a tensão de ruptura a tensão de escoamento, limite de resistência à tração, deformações uniformes e de ruptura, o material final foi submetido ao ensaio mecânico de resistência a tração. Os ensaios mecânicos de tração ocorreram em Máquina universal de ensaio Shimadzu modelo AG-I 10 kN. Após o ensaio as propriedades estudadas foram as tensões máximas de ruptura, a elongação na ruptura e o módulo de elasticidade. Para cada material sujeito ao teste foram preparadas 6 amostras.

d) Caracterização Elétrica

Para caracterização elétrica são propostas duas análises: impedância de duas pontas e espectrometria de impedância. Para primeira análise foi utilizado uma unidade Fonte-Medidor do modelo 2400, marca Keithley, por meio da aplicação de corrente elétrica na amostra e considerando a geometria desta, os valores obtidos de tensão e corrente são obtidos e posteriormente relacionados para obtenção da condutividade e resistividade do material para tal amostras o intervalo de voltagem utilizado foi de -7 V até 7 V, com distância de 3 mm entre as pontas medidoras e realizados a temperatura ambiente. Esta análise foi realizada nas dependências da UFSC – Joinville.

A espectroscopia de impedância, realizada por um laboratório parceiro da UDESC – Joinville, é o método no qual a amostra avaliada é colocada entre dois eletrodos e então recebe um estímulo, geralmente senoidal, e a partir da interpretação das respostas complexas e reais dos resultados no circuito elétrico obtém-se o comportamento elétrico da amostra. Tal

ensaio foi realizado por um potenciostato Gamry – 1010e, com tensão alternada utilizada com frequência de 10 Hz a 100 KHz com 20 pontos por década e faixa de frequência de 100-106 Hz, em potencial de circuito aberto e perturbação AC de 100 mV, em temperatura ambiente. Como nos filmes analisados não existem elementos capacitivos ou indutivos a impedância é igual a resistência do material. A realização destas análises é de fundamental importância para avaliar a influência da adição dos NTC, tidos como nanomateriais condutores, na condutividade elétrica resultante do nanocompósito epóxi/NTC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA

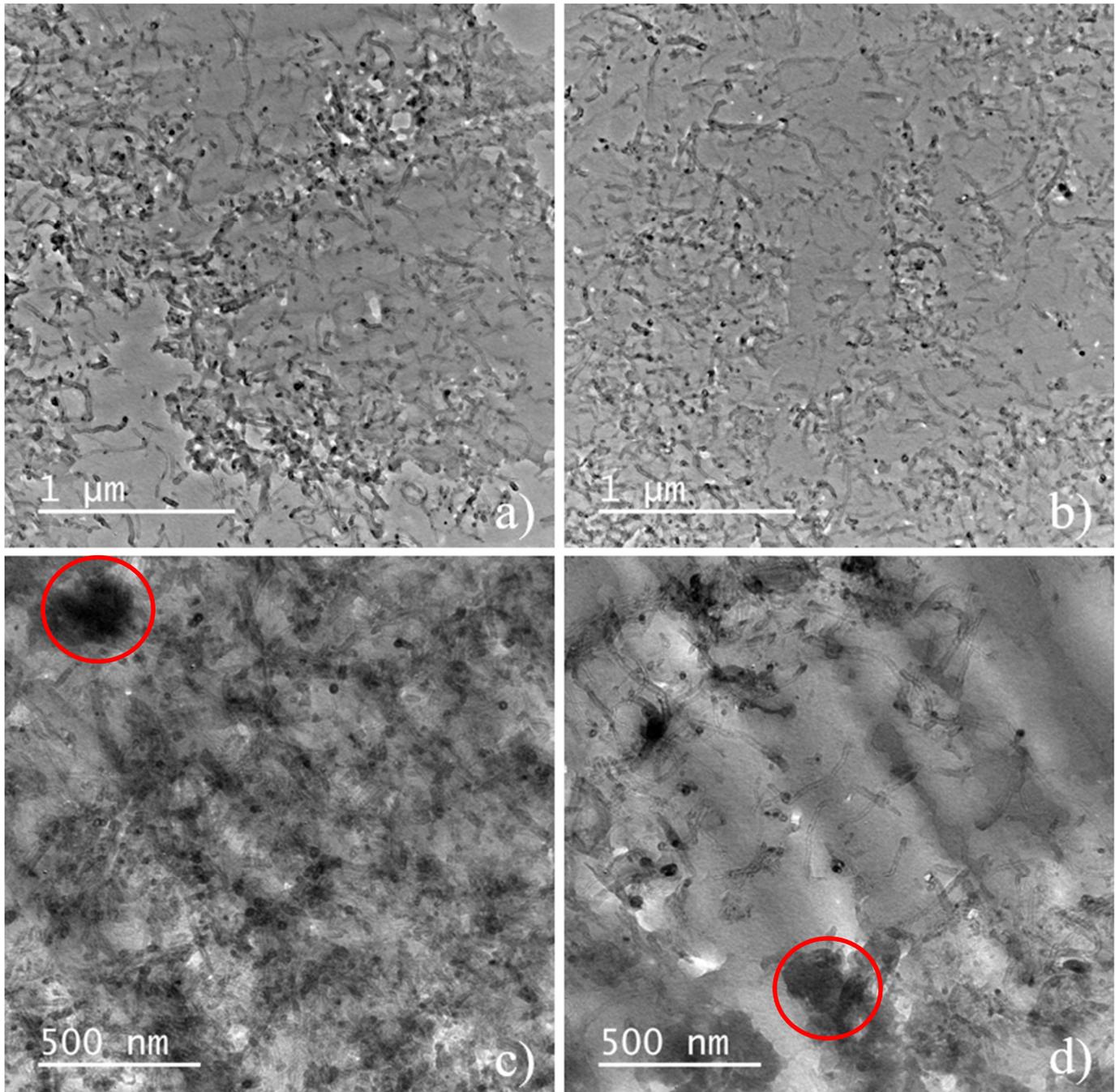
Para avaliação das características morfológicas do nanocompósito, fases internas e distribuição das partículas nanométricas, a Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada nas amostras com 12% e 16% de concentração de NTC, observadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Nesse tipo de microscopia um feixe de elétrons atravessa a amostra previamente preparada e por meio da projeção a imagem resultante é formada, sendo possível observar em diferentes escalas a distribuição e dispersão dos nanotubos, identificados pelas partículas cilíndricas e de cor preta, na matriz epóxi.

Em ambas concentrações de reforço é possível observar a formação das redes de percolação no nanocompósito. A formação dessas redes é determinante para alteração das propriedades elétricas. Nessas redes os nanotubos ou aglomerados conectam-se entre si possibilitando a passagem de elétrons e permitindo a condutividade elétrica (MCNALLY, PÖTSCKE, 2019). No nanocompósito com 12% de reforço observa-se ainda a formação de aglomerados ou clusters, identificados pelos círculos vermelhos nas Figuras 7c e 7d. Além disso nessa concentração são observados maiores espaços vazios, ou seja, espaços em que há predomínio da matriz (d), nessas áreas as redes de percolação são interrompidas visto que os reforços não se conectam entre si.

A formação dos clusters é, em geral, esperada em nanocompósitos que utilizam NTC, esses aglomerados são formados pela influência de dois fatores: as forças de Van der Waals e emaranhamento dos tubos. (KENNY et al., 2011; KASALIWAL et al., 2011). De acordo com Kasaliwal et al. (2011) mesmo consideradas forças de atração fracas, as forças de Van der Waals na escala nanométrica são significativas devido a elevada área de contato entre reforço

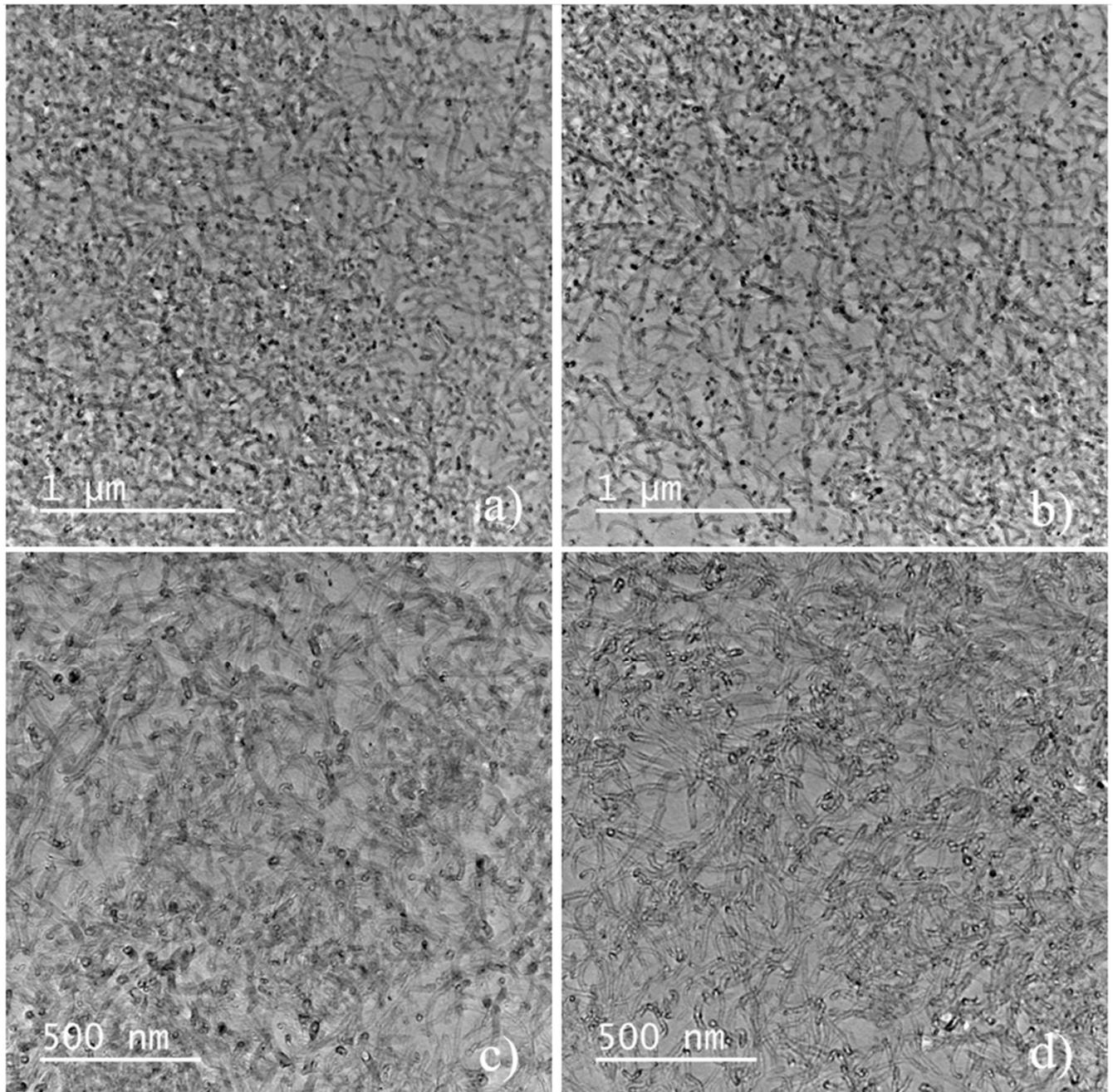
e matriz, acentuada pela alta razão de aspecto dos nanotubos. Os emaranhamentos dependem da natureza química do material de base e do arranjo catalítico.

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura no nanocompósito com 12% de NTC. Aglomerados de reforço identificados em vermelho



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 8- Microscopia eletrônica de varredura no nanocompósito com 16% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Já no nanocompósito com 16% observam-se áreas de boa dispersão dos NTCs e as redes de condução são melhores visualizadas, sem a presença de aglomerados, sendo essa a configuração desejada para possibilitar a condução elétrica do nanocompósito de forma que se espera o maior valor de condutividade elétrica nessa concentração. Para Kasaliwal et al. (2011) quando produzidos em pequenas escalas os fatores que no processo de mistura podem afetar a dispersão dos nanotubos são a velocidade de rotação, tempo de mistura, temperatura e quantidade de aglomerado. No caso do processo de fabricação utilizado nesse estudo a

manipulação do material, o tempo de mistura podem ser fatores que resultaram na formação de aglomerados na concentração de 12% que não são observados na maior concentração.

No que diz respeito a orientação do reforço, como nenhum tipo de técnica para orientação foi utilizada observa-se que os nanotubos dispersos na matriz não apresentam direção preferencial. Ao atentar-se as regiões de contato entre matriz e reforço nesse material pode ser observada que as regiões de interface no contato epóxi+NTC e também entre epóxi+aglomerados se dão de forma contínua, sem discordâncias de forma que não são observadas bolhas, porosidade, trincas ou falhas grosseiras tanto na análise proposta quanto na inspeção visual, o que indica uma boa interface entre o epóxi e os NTCs.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

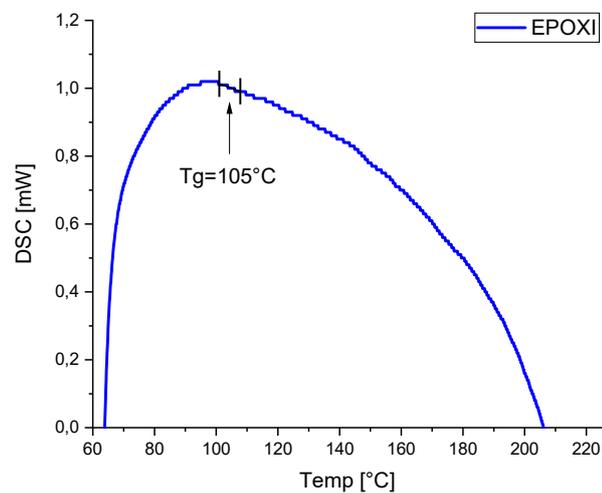
Para avaliar os eventos térmicos das amostras observadas as Figuras 9, 10, 11 e 12 apresentam o segundo ciclo de aquecimento ao qual as amostras são submetidas. De forma geral o primeiro ciclo de aquecimento é realizado para eliminar a história térmica do material e é no segundo ciclo que os eventos térmicos são melhor observados. A matriz polimérica utilizada é uma resina termofixa, portanto não apresenta ponto de fusão, o evento térmico de interesse e identificado nos gráficos é representado pela Temperatura de Transição Vítrea (T_g), esse evento diz respeito a mobilidade das cadeias poliméricas.

A identificação da temperatura de transição vítrea se dá pela observação de um evento endotérmico no gráfico, caracterizado por uma região de depressão ou mudança de inclinação na curva do aquecimento no sentido da absorção de energia (CANEVAROLO Jr, S. V, 2006). Para as amostras analisadas, a identificação desse evento é de difícil determinação, dificultando a interpretação do evento térmico e identificação da temperatura de interesse. Desta maneira, a temperatura de transição vítrea atribuída a cada classe de material foi a encontrada no meio do evento térmico observado e baseadas na região próxima a temperatura de transição vítrea do epóxi observada perto dos 77 °C por Roy, Petrova e Mitra (2018) e mais próximo dos 80 °C por Grich et al. (2014). Idealmente, a fim de confirmar os valores estimados da temperatura de transição vítrea outros ensaios como a térmico dinâmico mecânica (DMTA) podem ser utilizados para identificação dos eventos térmicos com maior precisão.

A influência da adição de nanotubos de carbono na T_g se dá devido às dimensões nanométricas desse material, que se aproximam das dimensões da cadeia polimérica,

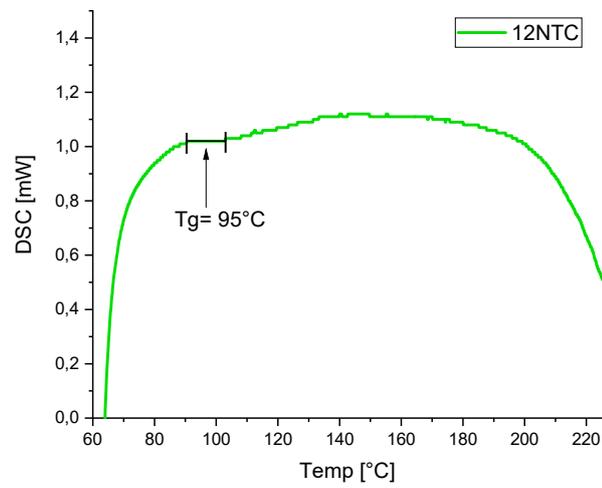
influenciando o alinhamento das cadeias e modificando a estrutura do resina após a cura. Essa influência pode ocorrer de forma a deslocar a T_g no sentido positivo, ou seja aumento da temperatura, como observado por Roy, Petrova e Mitra (2018). Para nanocompósitos com diferentes tipos de funcionalização, é possível também a mudança no sentido negativo, de diminuição a T_g , e como encontrado por Miyagawa e Drzah (2004). Os valores das temperaturas de transição vítrea encontradas para os materiais analisados estão sintetizados na Tabela 1 e indicam um deslocamento negativo da T_g .

Figura 9 - Curva DSC para o epóxi puro



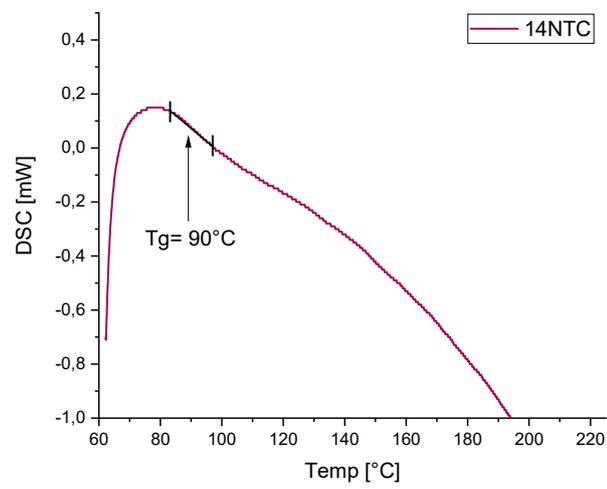
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 10 - Curva DSC para o nanocompósito com 12% de NTC



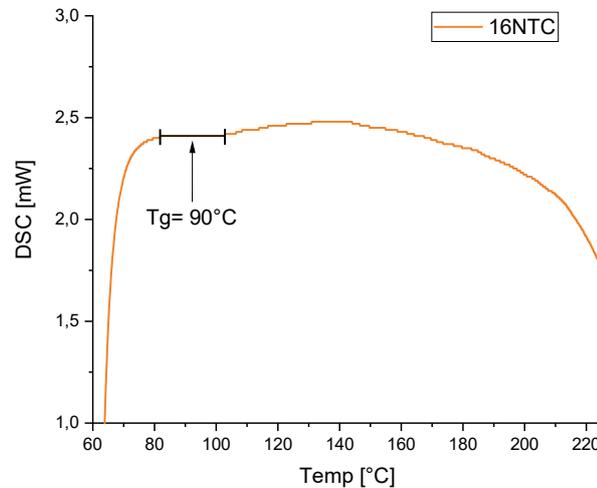
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 11 - Curva DSC para o nanocompósito com 14% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 12 - Curva DSC para o nanocompósito com 16% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

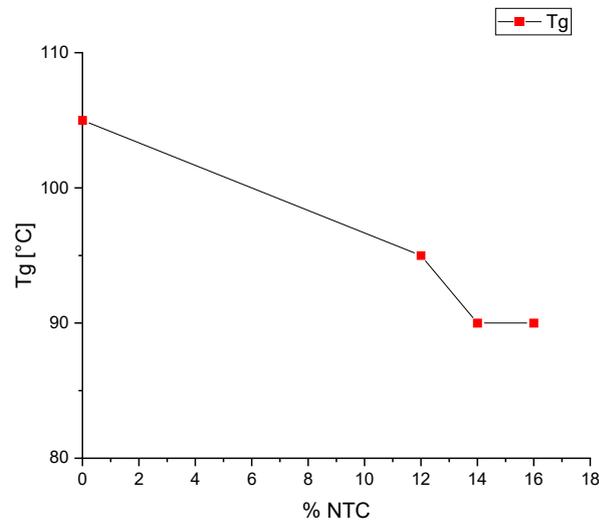
Tabela 1 - Temperaturas de transição vítrea para diferentes concentrações de reforço

% NTC	TG [°C]
0	105
12	95
14	90
16	90

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

A variação das temperaturas de transição vítrea obtidas em relação a porcentagem de reforço está evidenciada na Figura 13. Conforme maior a porcentagem de nanotubos de carbono, menor a T_g obtida. Porém, essa relação não se dá de forma proporcional, com a ocorrência da menor temperatura de transição vítrea acontecendo nas porcentagens de 14% e 16% de reforço. Para Grich et al. (2014) a elevada concentração de reforço, acima de um limite ótimo, e conseqüente formação de aglomerados pode comprometer as ligações entre as cadeias reduzindo o grau de ligações cruzadas e por conseqüência a redução na T_g . A concentração ótima indicada pelos autores é de 1,5% de NTC, concentração inferior às utilizadas para realização desse estudo e cujos resultados corroboram com a hipótese do autor. É preciso considerar também que os valores apresentados em relação as amostras observadas são estimativas, as dificuldades de identificação do evento térmico que evidencia a temperatura de transição vítrea são evidentes os valores aqui apresentados podem não representar a exata temperatura em que tal evento acontece.

Figura 13 - Deslocamento da temperatura de transição vítrea em relação a % de reforço



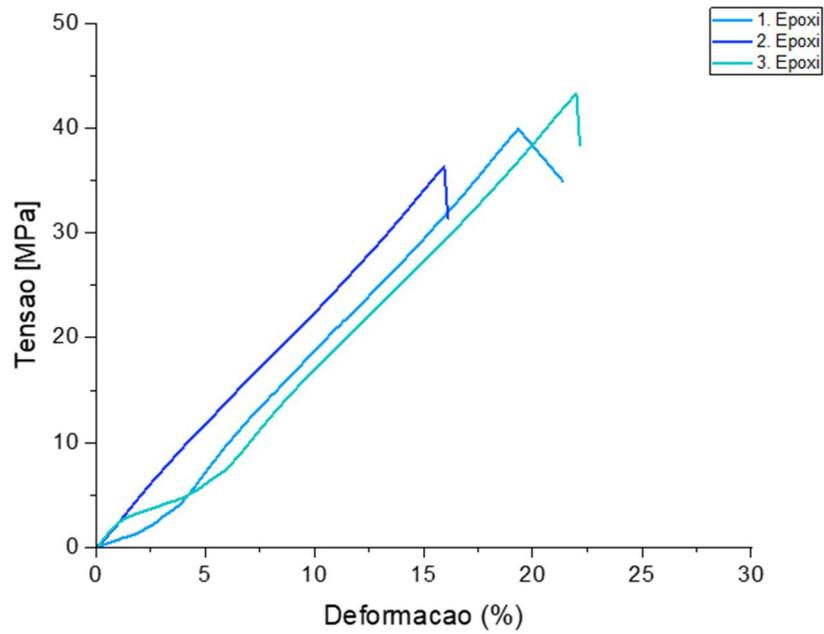
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

4.3 ANÁLISE MECÂNICA

Após a realização do ensaio de tração para avaliação das propriedades mecânicas nas amostras de epóxi puro e com adição de nanotubos de carbono em 12% e 16% as curvas de Tensão em função da Deformação são apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente. A partir das medições do deslocamento conforme a tensão aplicada o módulo de elasticidade foi calculado pela lei de Hook. A Figura 17 apresenta a combinação das amostras que apresentaram maior tensão de ruptura em cada categoria. Além disso, as Tabelas 2, 3, 4 e 5 apresentam os valores máximos encontrados e o módulo de elasticidade obtidos para os diferentes materiais.

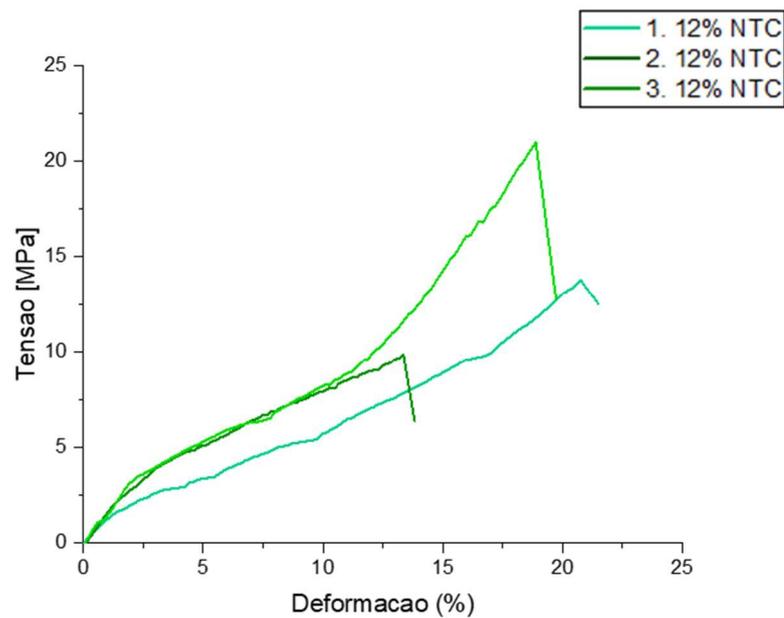
As concentrações de NTC definidas para o estudo estão nos limites de incorporação do reforço na matriz, dessa forma as amostras analisadas se mostraram muito frágeis, algumas falhando mesmo antes do início do ensaio de tração, na etapa de fixação da garra. Essa elevada concentração de reforço e a dificuldade de conformação do corpo de prova podem explicar as variações encontradas nas diferentes amostras de mesma categoria.

Figura 14 - Curva de Tensão x Deformação para a resina epóxi pura



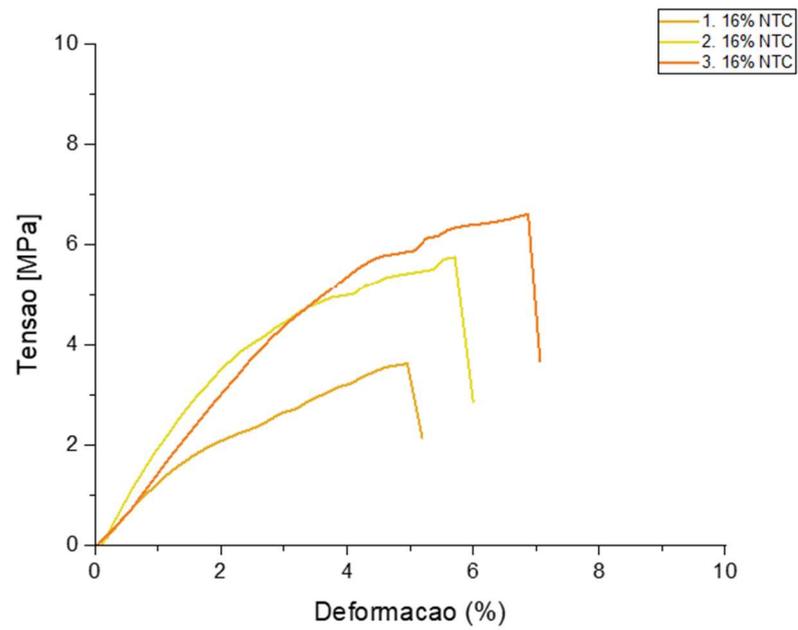
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 15 - Curva tensão deformação para o nanocompósito com 12% de NTC



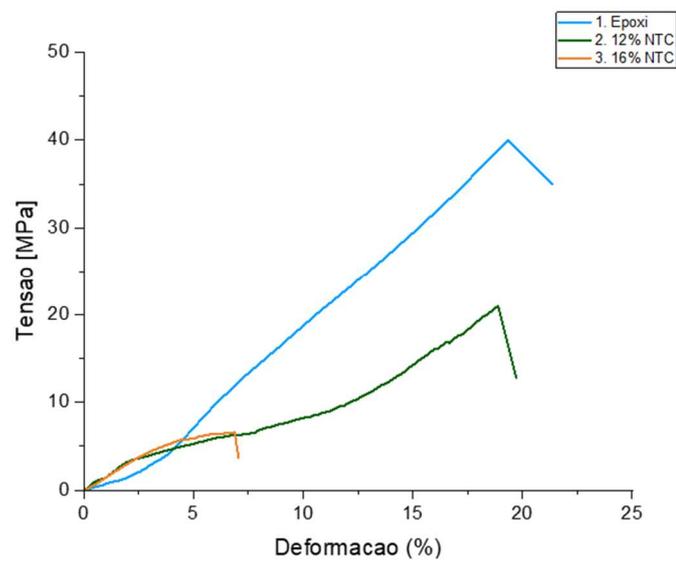
Fonte: Elaborada pela autora, 2021.

Figura 16 - Curva tensão deformação para o nanocomposito com 16% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 17 - Curva de Tensão x Deformação combinada para os diferentes materiais



Fonte: Elaborada pela autora (2021)

Tabela 2 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para as amostras de Epóxi puro

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Tensão na ruptura [MPa]	40	36	43
Deformação na ruptura [%]	19	16	21
Módulo de elasticidade [KPa]	21	22	22

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 3 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para o nanocompósito com 12% de NTC

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Tensão na ruptura [MPa]	14	10	21
Deformação na ruptura [%]	21	13	19
Módulo de elasticidade [KPa]	6	5	16

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 4 - Valores obtidos pelo ensaio de tração para o nanocompósito com 16% de NTC

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Tensão na ruptura [MPa]	4	6	7
Deformação na ruptura [%]	5	6	7
Módulo de elasticidade [KPa]	13	17	16

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Tabela 5 - Valores máximos obtidos pelo ensaio de tração e módulo de elasticidade dos diferentes materiais

	Epóxi	12% NTC	16% NTC
Tensão Média [MPa]	40(\pm 3)	15(\pm 6)	5(\pm 1)
Tensão Máxima na Ruptura [Mpa]	43	21	7
Elongação média na Ruptura [%]	19(\pm 3)	18(\pm 4)	6(\pm 1)
Módulo de elasticidade [KPa]	22(\pm 1)	9(\pm 6)	16(\pm 2)

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

A curva obtida para o epóxi evidencia o comportamento duro e frágil de resinas termofixas (GUO et al, 2007), não sendo observada uma região de deformação plástica. Com a adição de NTCs em altas concentrações o nanocompósito resultante apresentou tensões máximas de rupturas inferiores ao epóxi puro, efeito que pode ser explicado pela hipótese de concentração ótima limite para melhora das propriedades mecânicas, geralmente atingida em pequenas porcentagens de reforço (ROY, PETROVA e MITRA, 2018).

Além da redução da tensão máxima de ruptura o módulo de elasticidade encontrado foi inferior nos nanocompósitos quando comparado com o epóxi puro. Na comparação entre as concentrações de 12% e 16%, o nanocompósito com 12% apresentou módulo de

elasticidade menor, maior tensão máxima de ruptura e maior alongação na ruptura do que o nanocompósito com 16% de NTC. Guo et al. (2007) observou que o módulo de elasticidade reduz conforme aumenta a concentração de reforço na matriz, aumentando a dureza do material, para o caso desta análise. O menor módulo de elasticidade não foi obtido para o nanocompósito com maior porcentagem de NTC na mistura, porém é importante ressaltar a baixa quantidade de amostras testadas e a grande variação obtida nos resultados com 12% de NTC.

Como observado na análise morfológica, os nanotubos de carbono não apresentam direção preferencial esse fator e a interação entre matriz e reforço nos nanocompósitos também podem explicar a redução de tensão máxima de ruptura: os NTC formam aglomerados que dificultam a distribuição do carregamento e funcionam como pontos concentradores de tensão (KUMAR, GUPTA, 2021; MITTAL et al, 2014).

No estudo realizado por Khan, Pothnis e Kim (2013), os autores apontam a dependência da variação do módulo de elasticidade com a orientação dos nanotubos, visto que esses são materiais anisotrópicos, segundo eles quando comparados compósitos com alta concentração de reforço que não passaram por processos de alinhamento com os mesmos materiais que passaram por tais processos observam-se uma performance mecânica inferior para compósitos com reforços não alinhados, a escolha de não funcionalizar e orientar os reforços resultou na redução não só das máximas tensões de ruptura como também na redução do módulo de elasticidade do compósito quando comparado a resina pura.

Além do discutido acima a conformação dos corpos de prova para o nanocompósito se deu com bastante dificuldade, resultando em corpos de prova não ideais e para a resina pura a deposição no molde gerou bolhas no corpo de prova, principalmente perto das extremidades. Como citado anteriormente, a irregularidade das amostras e o número reduzido de amostra, apenas 3 amostras de cada material foram consideradas para o cálculo das propriedades visto que apenas estas, falharam conforme ao esperado para o ensaio podem ser os fatores de maior impacto na elevada variação dos resultados obtidos, de forma que os resultados aqui apresentados não representam precisamente as propriedades mecânicas ótimas do material.

4.4 ANÁLISES ELÉTRICAS

A partir das duas análises propostas para avaliação das propriedades mecânicas do material, são obtidos os resultados de condutividade (σ) e resistividade (ρ) para o nanocompósito em diferentes concentrações de NTC, a Tabela 6 e as Figuras 18, 19, 20

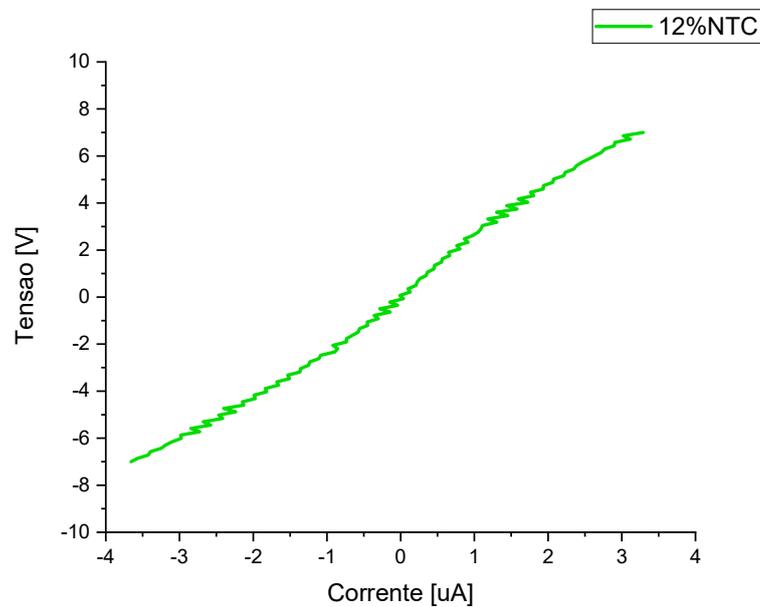
sintetizam os resultados obtidos pelo método da impedância de duas pontas, já a Tabela 7 apresenta os resultados da espectrometria de impedância.

Tabela 6 - Valores de resistividade e condutividade elétrica obtidos pelo método de impedância por 2 pontas

% de NTC	Resistividade ρ [$\Omega \cdot m$]	Condutividade σ [S/m]
12	$5,7 \cdot 10^{+2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
14	$1,5 \cdot 10^{+2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$
16	$1,2 \cdot 10^{+1}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$

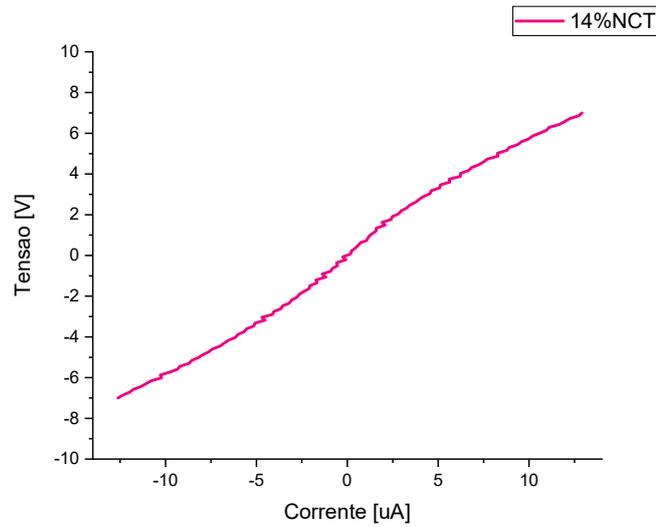
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 18 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 12% de NTC



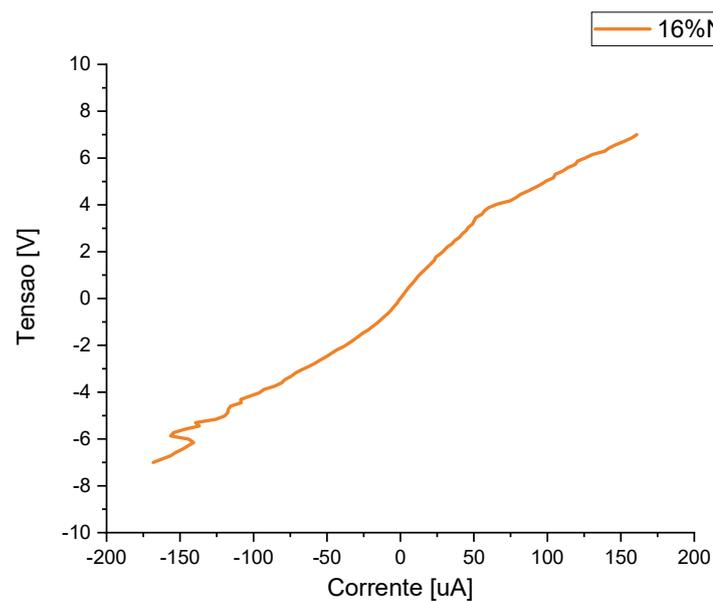
Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 19 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 14% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Figura 20 - Curva de Tensão x Corrente para amostra com 16% de NTC



Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Nos gráficos apresentados estão relacionados os valores de tensão (V) por corrente (I) obtidas pelo método de análise para as amostras com NTC, a relação entre esses dois parâmetros é apresentada pela lei de Ohm, descrita pela equação a seguir:

$$I = \frac{\Delta V}{R}$$

De acordo com essa equação, a uma dada resistência (R) à medida que a diferença de potencial aumenta a corrente também aumenta e medida que a diferença de potencial diminui

a corrente também diminui. Para avaliação de propriedades elétricas o valor da resistência deve ser analisado, no gráfico descrito pela lei de Ohm esse valor é representado pelo coeficiente angular da reta, que relaciona diretamente as variações de corrente ocasionadas pela diferença de potencial imposta. As três amostras apresentam comportamentos que podem ser aproximados a retas descritas pela lei de Ohm, portanto é possível atribuir a resistência da amostra e a partir das configurações geométricas obter as propriedades elétricas do material em questão.

A partir do coeficiente angular obtido pelo programa Origin, atribuído como resistência e fazendo a uma aproximação em que o caminho percorrido pela corrente elétrica é distancia entre as pontas (d) e que a área percorrida está relacionada à área da ponta de raio (r) igual a 0,5 mm, a condutividade do material é obtido pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{R \cdot \pi \cdot r^2}{d}$$

Tabela 7 - Valores de resistividade e condutividade elétrica obtidos pelo método de espectrometria de impedância

% de NTC	Resistividade ρ [$\Omega \cdot m$]	Condutividade σ [S/m]
12	$2,4 \cdot 10^{+2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
14	$1,5 \cdot 10^{+2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
16	$3,5 \cdot 10^{+1}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Elaborada pela autora (2021).

Os resultados das amostras avaliadas pelas duas análises estão em concordância com os valores de condutividade de diversos estudos sintetizados Bauhofer e Kovacs (2009), considerando a matriz epóxi e o a forma de incorporação dos NTC. Dentre os estudos sintetizados os valores obtidos por Liu et al. (2007) se aproximam dos encontrados nestas análises, o autor obteve uma condutividade elétrica de $1,0 \cdot 10^{-3}$ S/m para um nanocompósito também misturado manualmente com 16% de nanotubos de carbono de parede múltipla adicionados a matriz epóxi. É importante ressaltar as diferenças entre os métodos: na impedância por dias pontasuma corrente contínua é aplicada na amostra, já na espectrometria a amostra é submetida a uma corrente alternada e a os valores imaginários de condutância são considerados no cálculo da propriedade final.

Como esperado, os nanocompósitos apresentaram valores de condutividade superiores aos atribuídos a resina epóxi pura pela literatura, dessa forma é possível afirmar a ultrapassagem do limite de percolação: o comportamento isolante da resina foi alterado por

meio da criação das redes de percolação observadas na análise microscópica. Percebe-se também uma relação direta entre o aumento da porcentagem de reforço utilizada e o aumento da condutividade elétrica, quanto mais NTC foi incorporado na amostra maior o valor de condutividade encontrado.

A condutividade dos nanocompósitos é de mais de 10 ordens de grandeza superior a condutividade da resina, porém com apenas essas análises não é possível enquadrar os nanocompósitos observados na classe dos materiais semicondutores. Uma das limitações do ensaio diz respeito a forma da amostra, neste peliulas finas, Zhang et al. (2016) afirma que espessura da amostra pode ter influência na formação das redes de percolação. Além da proximidade a proximidade dos nanotubos pode gerar forças elétricas de campo que também influenciam os mecanismos de condutividade elétrica do sistema epóxi/NTC.

Os valores de condutividades eletricas encontrados sao superiores a resina pura confirmando a hipótese da melhora de propriedade elétricas da matriz epóxi por meio da inserção de partículas de reforço com propriedades elétricas elevadas. Porém é importante ressaltar que autores como Pilawka, Paszkiewicz e Rosłaniec (2012) obtiveram valores de condutividade nas mesmas ordens de grandeza identificadas com apenas 0,5% de incorporação de NTC.

Portanto a utilização de técnicas para funcionalização e dispersão dos NTCs e a utilizacao de procedimentos mais controlados podem ser utilizadas visando a producao de nanocompósitos com propriedade desejadas não sendo necessárias concentrações tão elevadas de nanotubos de carbono. A escolha desses tecnicas e processos contribui também para a repetibilidade do processo produtivo desse nanocompósito, atribuindo um maior grau de confiabiliade ao material e possibilitando o uso em escalas industriais (NANNI, INSTM, 2011)

5. CONCLUSÃO

A partir da análise morfológica é possível observar a criação das redes de percolação. Na concentração de 12% de NTC são observados mais claramente a presença dos aglomerados e espaços vazios, já o nanocompósito com 16% de reforço apresenta a condição ideal para possibilitar a condução elétrica: os nanotubos estão bem dispersos e conectam entre si. Por meio da analise térmica as temperaturas de transição vítrea obtidas para o nanocompósito são inferiores aos da resina pura, o maior deslocamento foi de 15 °C negativos obtidos tanto no nanocompósito com 14% de NTC quanto no de 16%.

Dos resultados obtidos para as análises mecânicas as concentrações escolhidas fragilizam os nanocompósitos quando comparados a resina epóxi pura, o comportamento na falha é de um material frágil sem deformação plástica, característica da matriz utilizada. A tensão máxima de ruptura dos nanocompósitos é inferior à da resina pura e a medida em que se aumenta a concentração do reforço diminui-se a tensão máxima obtida. As tensões medias encontradas para o epóxi puro, nanocompósito com 12% de NTC e com 16% de NTC são, respectivamente: 40 MPa, 15 MPa, 5 MPa. Em termos percentuais a primeira concentração apresenta redução de 50% e a segunda de 80% no valor de tensão máxima quando comparados à resina. A variação do módulo de elasticidade não apresentou relação de proporcionalidade com a concentração de reforço, com menor valor encontrado na concentração de 12% de nanotubos, 9 kPa e o maior, 22 kPa, para o epóxi.

No que diz respeito às análises elétricas é possível afirmar a ultrapassagem do limite de percolação e a relação de proporcionalidade direta entre o aumento da concentração de NTC e o valor de condutividades. O valor mais alto de condutividade elétrica obtido foi atribuído a amostra com maior concentração de reforço, 16% NTC, sendo $8,4 \cdot 10^{-2}$ S/m no ensaio de impedância de duas pontas e $2,8 \cdot 10^{-2}$ S/m para a espectrometria de impedância. A os valores de condutividade são maiores em dez ordens de grandeza quando comparados a resina pura.

De forma geral o nanocompósitos desenvolvido cumpre a premissa de ser manuseável, facilitando a processabilidade do material, porém estudos anteriores obtiveram propriedades mecânicas superiores combinadas com propriedades elétricas similares e maiores temperaturas de transição vítrea com porcentagens inferiores de reforço adicionados a matriz, portanto a hipótese de superconcentração de reforço, considerada para esse estudo, não se mostra a mais vantajosa no ponto de vista mecânico, elétrico e térmico. Processos de funcionalização e dispersão dos nanotubos de carbono podem ser consideradas para atingir as propriedades desejadas.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor analisar as características deste nanocompósito sugere-se para trabalhos futuros:

- Diferentes análises térmicas como DMTA para melhor identificar e descrever os eventos térmicos do material.

- Aprofundamento das análises elétricas utilizando amostras em diferentes configurações geométricas para melhor compreender como condutividade se dá em relação a diferentes estruturas de redes de percolação.
- A substituição parcial do reforço por um material mais acessível do que os nanotubos de carbono e nova caracterização mecânica e elétrica, avaliando se é possível combinar as vantagens elétricas dos NTCs obtendo, ainda assim, um material que possa ser manuseável e facilmente processado.

REFERÊNCIAS

- ALIG, I.; LELLINGER, D.; SKIPA, T. Influence of thermo-rheological history on electrical and rheological properties of polymer-carbon nanotube composites. *In: MCNALLY, T. POTSCHKE, P. (Ed). Polymer-carbon Nanotube Composites*. Woodhead Publishing, 2011. p. 295-328.
- ASKLAND, D. R; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- BAUHOFER, W.; KOVACS, J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotubes polymer composites. **Composite Science and Technology**, v.69, p. 1486-1498, 2009.
- BIERCUK, M. J. et al. Carbon nanotube composites for thermal management. **Applied physics letters**, v. 80, n. 15, p. 2767-2769, 15 abr. 2002.
- CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2008.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. Ed. São Carlos: Artliber, 2006.
- COPPIO, L. S. C. **Influência do nanotubo de carbono no processo de cura da resina epóxi**. 2012. Tese (Doutorado em Materiais e Processos de Fabricação) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- GARDEA, Frank; LAGOUDAS, Dimitris C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, [S.L.], v. 56, p. 611-620, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.032>
- GUO, P. et al. Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 15-16, p. 3331-3337, dez. 2007.
- HARRIS, P. J. F. **Carbon nanotube science: synthesis, properties and applications**. New York: Cambridge University Press, 2009.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v.27, n.6, p. 986-992, 2004.
- HU, Y. et al. Carbon Nanostructure and Nano composites. *In: GODDART III, W. A. (Ed). Nanoscience, engineering, and technology*. 3rd. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. (Handbook). p. 513-544.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 7 nov. 1991.

KASALIWAL, G. R. et al. Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts. *In*: MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P. (Ed.) **Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and application**. 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. p. 92-132.

KENNY, J. M. et al. Epoxi-carbon nanotube composites **Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and application**. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. p. 230-261.

KHAN, Shafi Ullah; POTHNIS, Jayaram R.; KIM, Jang-Kyo. Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Composites: Part A**. Hong Kong, p. 26-34. 23 jan. 2013.

KUMAR, Sunil; GUPTA, Arun. PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCCLAYMWCNT/EPOXY HYBRID NANOCOMPOSITES. **Journal Of Applied Research In Technology And Engineering**. Moradabad, p. 17-21. 31 jan. 2021. Disponível em: <https://polipapers.upv.es/index.php/JARTE/article/view/14239>. Acesso em: 25 mar. 2021.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LIU, L. et al. Fequency dependence of effective permittivity of carbon nanotube composites. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n, 094106, 2007.

LOSS, M. R. **Nanociência e nanotecnologia: compósitos termofixos reforçados com nanotubos de carbono**. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

MEYYAPPAN, M. Carbon Nanotubes. *In*: GODDART III, W. A. (Ed.) **Nanoscience, engineering, and technology**. 3rd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012. (Handbook). p. 399-412.

MITTAL, Garima *et al.* A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**. Yongin, p. 11-15. 10 mar. 2014.

NANNI, F. VALENTINI, M. Electromagnetic properties of polymer-carbon nanotube composites. *In*: MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P. (Ed.) **Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and application**. 1st ed. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. p. 329-346.

PAIVA, L. B.; MORALE, A. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

PILAWKA, Ryszard; PASZKIEWICZ, Sandra; ROSŁANIEC, Zbigniew. EPOXY COMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES. **Advances In Manufacturing Science And Technology**. Szczecin, p. 67-79. maio 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/242655426_Epoxy_composites_with_carbon_nanotubes. Acesso em: 25 mar. 2021.

RIBEIRO, B.; BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L. Estudo das propriedades elétricas e térmicas de compósitos nanoestruturados de poli(sulfeto de fenileno) reforçados com nanotubos de carbono. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 94-100, fev. 2015.

RIEGEL, I. C.; FREITAS, L. L.; SAMIOS, D. Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA). **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 58-64, set. 1999.

ROY, Sagar; PETROVA, Roumiana S.; MITRA, Somenath. Effect of carbon nanotube (CNT) functionalization in epoxy-CNT composites. **Nanotechnol Rev.** Ni, p. 475-485. 28 set. 2018. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2018-0068/html>. Acesso em: 30 mar. 2021

SANDLER, J. *et al.* Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer Communication**, Cambridge, v. 1, n. 40, p. 5967-5971, 26 fev. 1999.

SILVA, D.; SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1260-1272, 2013.

SILVA, W. M. **Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas**: Preparação, estudo da estrutura, propriedades físicoquímicas e mecânicas. 2014. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

WANG, Z. *et al.* Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 10, p. 1225-1232, out. 2004.

WINEY, K. I.; KASHIWAGI, T.; MU, M. Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers. **Mrs Bulletin**, v. 32, p. 348-353, 2007.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, Y. *et al.* Study on electrical properties and thermal conductivity of carbon nanotube/epoxy resin nanocomposites with different filler aspect ratios. In: **2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE)**. IEEE, 2016. p. 1-4.