

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE
EPÓXI/NTCPM/CARGAS MINERAIS E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, ELÉTRICAS E TÉRMICAS

Eduardo Henrique Backes

São Carlos
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS DE
EPÓXI/NTCPM/CARGAS MINERAIS E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, ELÉTRICAS E TÉRMICAS

Eduardo Henrique Backes

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan.

Coorientador: Dr. Fabio Roberto Passador.

Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e
Tecnológico (CNPq).

Agência Financiadora: Processo nº 2014/16299-8, Fundação de Amparo à
Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

São Carlos

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B126d Backes, Eduardo Henrique
Desenvolvimento de nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais e avaliação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas / Eduardo Henrique Backes. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
143 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2016.

1. Epóxi. 2. Nanotubos de carbono. 3. Nanocompósitos epóxi/NTCPM. 4. Propriedades elétricas.
I. Título.

DEDICATÓRIA

A Deus,
Por ter me possibilitado mais essa conquista,
Aos meus pais, Inácio e Nilza,
Aos meus irmãos, André e Carlos,
Pelo incentivo e apoio durante esse trabalho.

VITAE DO CANDIDADO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2013).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Henrique Backes, realizada em 11/07/2016:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luiz Antonio Pessan', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Carlos Henrique Scuracchio', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
UFSCar

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mirabel Cerqueira Rezende', written over a horizontal line.

Profa. Dra. Mirabel Cerqueira Rezende
Unifesp

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan e Prof. Dr. Fabio Roberto Passador, pela orientação, amizade, discussões e auxílio em todos os aspectos no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ing. Habil. Bodo Fiedler e à universidade TUHH pelo acolhimento, orientação e troca de experiências durante meu estágio BEPE/FAPESP.

Ao Prof. Dr. Roberto Tomasi pelos ensaios de picnometria à gás de Hélio realizados.

Ao Prof. Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva e à Dra. Ana Catarina de Oliveira Gomes pela amizade e realização dos ensaios de termogravimetria.

Ao LaMaV e à Profa. Dra. Ana Cândida Martins Rodrigues pelos ensaios de impedância realizados.

Ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas durante o mestrado

À UFSCar, DEMa, PPG-CEM pela possibilidade de realização deste trabalho

Aos técnicos de laboratório: Lourival, Fernando, Oswaldo e Oswaldo Jr. pelas colaborações.

À BYK pela doação dos antiespumantes utilizados neste trabalho.

Aos amigos de pós-graduação: Tarcísio Sene, Kaique Tozzi, Lucas Castro, Ronaldo Almeida, Marilia Sonogo, Daniel Eiras, Nelson Larocca pela amizade, apoio e troca de experiências.

RESUMO

Neste trabalho produziu-se nanocompósitos híbridos de resina epóxi/ NTCPM/ cargas minerais utilizando-se sonicação de alta energia e calandragem, e estudou-se a influência da adição de diferentes cargas minerais (carbonato de cálcio, montmorilonita e sepiolita) nas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas de nanocompósitos epóxi/NTCPM. Neste trabalho foram utilizados dois diferentes tipos de nanotubos de carbono, com razões de aspecto e purezas diferentes, e verificou-se que somente um deles apresentou melhoria nas propriedades elétricas dos nanocompósitos epóxi/NTCPM, o qual foi empregado na produção de nanocompósitos híbridos epóxi/ NTCPM/ cargas minerais. A percolação elétrica dos nanotubos de carbono foi determinada em aproximadamente 0,04% em massa, e para um teor de 0,3% em massa de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica atingiu $1,29 \times 10^{-2}$ S/m. Nos nanocompósitos processados via sonicação de alta energia, observou-se elevação da condutividade elétrica com a adição de montmorilonita sódica e carbonato de cálcio para os teores de 0,05% em massa de NTCPM e com a adição de sepiolita somente para o teor de 0,1% em massa de NTCPM. Nos nanocompósitos processados via calandragem, o nanocompósito de resina epóxi/ 0,05% NTCPM apresentou condutividade elétrica duas vezes superior ao mesmo nanocompósito processado via sonicação de alta energia e a adição de carbonato de cálcio elevou a condutividade elétrica do nanocompósito de resina epóxi/ 0,05% NTCPM/ carbonato de cálcio em uma ordem de grandeza quando comparado ao nanocompósito epóxi/ 0,05% NTCPM processado via calandragem. A adição de NTCPM e cargas minerais também modificou os comportamentos mecânico e térmico dos nanocompósitos, elevando-se o módulo elástico em flexão, resistência térmica e T_g .

Palavras-chave: epóxi, nanotubos de carbono, nanocompósitos epóxi/NTCPM, propriedades elétricas.

**DEVELOPMENT OF HYBRID EPOXY/MWCNT/ MINERAL FILLERS
NANOCOMPOSITES AND EVALUATION OF
MECHANICAL, ELECTRICAL AND THERMAL PROPERTIES**

ABSTRACT

In the present work epoxy/ MWCNT/ mineral fillers nanocomposites were obtained using ultrasonication and calendaring. The effect of addition of mineral filler (calcium carbonate, montmorillonite and sepiolite) in electrical, mechanical and thermal properties of epoxy/ MWCNT were analyzed. Two different CNT were studied, with different aspect ration and purity, however only Nanocyl CNT's presented improvement in the nanocomposites electrical properties and for that reason was employed for hybrid epoxy/ MWCNT/ mineral nanocomposites production. The electrical percolation threshold was determined as 0.04 wt% and for 0.3 wt% the electrical conductivity reached 1.29×10^{-2} S/m. The addition of calcium carbonate and montmorillonite improved electrical conductivity for epoxy nanocomposites produced with 0.05 wt% CNT and the same behavior was observed for epoxy/ MWCNT / sepiolite nanocomposites at 0.1 wt% CNT. The epoxy/ MWCNT nanocomposite at 0.05% CNT when produced via calendaring presented improvement in the electrical conductivity compared to the same nanocomposite produced via ultrasonication. For epoxy/ MWCNT at 0.05 wt% of CNT, the addition of calcium carbonate in the nanocomposite led to an electrical conductivity 1 decade higher than the epoxy/ 0.05 wt% CNT nanocomposite produced via calendaring. The mineral fillers also modified thermal and mechanical behavior of the nanocomposites, and improvements in flexural modulus, thermal stability and T_g were observed.

Keywords: epoxy, carbon nanotubes, epoxy/MWCNT nanocomposites, electrical properties.

PUBLICAÇÕES

Congressos Nacionais

BACKES, Eduardo Henrique; PASSADOR, Fabio Roberto; PESSAN, Luiz Antonio. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/NTCPM. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015, Natal. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Natal, 2015.

BACKES, Eduardo Henrique; PASSADOR, Fabio Roberto; PESSAN, Luiz Antonio. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/NTCPM SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2015, Natal. **Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Natal, 2015.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
3.1 Conceitos básicos.....	5
3.1.1 Resistência e resistividade elétrica.....	5
3.1.2 Comportamento capacitivo em corrente contínua	6
3.1.3 Comportamento elétrico em corrente alternada	9
3.2 Resina epóxi	12
3.3 Nanotubos de carbono.....	15
3.4 Métodos de dispersão de Nanotubos de carbono.....	19
3.4.1 Mistura mecânica	20
3.4.2 Sonicação de alta energia	20
3.4.3 Calandragem.....	21
3.4.4 Métodos auxiliares de dispersão de nanotubos de carbono.....	22
3.5 Nanocompósitos de resina epóxi/NTCPM	23
3.6 Cargas minerais.....	29
3.6.1 Montmorilonita.....	29

3.6.2	Sepiolita	31
3.6.3	Carbonato de cálcio	32
3.7	Nanocompositos de resina epóxi/NTC e cargas minerais	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Materiais	37
4.1.1	Métodos de caracterização das matérias-primas	38
4.2	Preparação dos nanocompósitos	39
4.2.1	Preparação dos nanocompósitos epóxi/NTCPM ("Nanoamorphous")	39
4.2.2	Preparação dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM (Nanocyl)/cargas minerais	42
4.2.3	Caracterização dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	Caracterização das matérias-primas	49
5.1.1	Análise termogravimétrica dos NTCPM e das cargas minerais	49
5.1.2	Análise de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono	55
5.1.3	Análise da densidade por meio de picnometria a gás de Hélio	56
5.2	Caracterização dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais	57
5.2.1	Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM	58
5.2.1.1	Nanocompósitos epóxi/NTCPM fornecidos pela Nanoamorphous	58
5.2.1.2	Nanocompósito epóxi/NTCPM fornecidos pela Nanocyl	61

5.2.1.2.1	Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/cargas minerais processados via sonicação de alta energia .	61
5.2.1.2.2	Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM processados via calandragem	87
5.2.1.2.3	Considerações gerais a respeito da caracterização elétrica	99
5.2.2	Avaliação das propriedades térmicas dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia	101
5.2.2.1	DSC do epóxi, nanocompósitos epóxi/NTCPM e epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia	101
5.2.2.2	Análise termogravimétrica dos nanocompósitos	110
5.2.3	Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia	114
5.2.4	Avaliação das propriedades mecânicas da resina epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia.	121
6	CONCLUSÕES	129
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
8	REFERÊNCIAS	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Comparação entre polímeros termoplásticos e termofixos.....	15
Tabela 3.2 Propriedades físicas de materiais a base de carbono. Adaptado de [21]	19
Tabela 4.1 Composições estudadas para os nanocompósitos de epóxi/NTCPM (“Nanoamorphous”).....	41
Tabela 4.2 Condições de processamento na calandra.....	44
Tabela 4.3 Formulações estudadas dos nanocompósitos processados via sonicação de alta energia com NTCPM da Nanocyl.....	45
Tabela 4.4 Formulações estudadas dos nanocompósitos processados via calandragem com NTCPM da Nanocyl.....	45
Tabela 5.1 Resultados da análise termogravimétrica das cargas minerais.....	55
Tabela 5.2 Densidades dos materiais obtidos via picnometria a gás de Hélio.	57
Tabela 5.3 Condutividade elétrica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM e correlação entre frações mássica e volumétrica dos nanotubos de carbono.....	64
Tabela 5.4 Propriedades elétricas do epóxi e dos nacompósitos C1 e epóxi/NTCPM/cargas minerais com 0,05% em massa de NTCPM.....	79
Tabela 5.5 Propriedades elétricas do epóxi e dos nacompósitos C2 e epóxi/NTCPM/cargas minerais com 0,1% em massa de NTCPM.....	86
Tabela 5.6 Propriedades elétricas do epóxi, nanocompósitos epóxi/0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via caladragem.....	92
Tabela 5.7 Condutividade elétrica do epóxi e nanocompósito epóxi/0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.....	98

Tabela 5.8 Energia de ativação do epóxi e dos nanocompósitos compostos de 0,1% em massa de nanotubos de carbono.....	106
Tabela 5.9 Compilação dos dados de T_g das composições estudadas.....	110
Tabela 5.10 Compilação dos dados da análise termogravimétrica das composições estudadas.....	114
Tabela 5.11 Compilação de E' a 23°C e a T_g determinada via $\text{Tan}(\delta)$ do epóxi e nanocompósitos estudados.....	121
Tabela 5.12 Compilação dos dados de flexão para o epóxi e nanocompósitos estudados	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Principais mecanismos de polarização. Adaptado de [6].....	8
Figura 3.2 Circuito equivalente resistor-capacitor.....	9
Figura 3.3 Constante dielétrica e fator de perda “versus” frequência. Adaptado de [7].....	11
Figura 3.4 Segmentação do consumo de epóxi por áreas de aplicação. Adaptado de [11].....	12
Figura 3.5 Reação de obtenção do monômero de epóxi DGEBA [11].....	13
Figura 3.6 Estrutura do endurecedor trietilenotetramina.....	13
Figura 3.7 Reação entre amina primária e grupo epóxi. Adaptado de [11].....	14
Figura 3.8 Reação entre amina secundária e grupo epóxi. Adaptado de [11].....	14
Figura 3.9 Rede reticulada formada pelas reações entre um epóxi DGEBA e diamina. Adaptado de [11].....	14
Figura 3.10 Dobramento de um folha de grafeno para obtenção de um nanotubo de carbono de parede simples. Adaptado de fonte [15].....	16
Figura 3.11 Vetor quiralidade. Adaptado de [17].....	17
Figura 3.12 Exemplo de calandra (A) e mecanismo de fluxo do material entre a calandra (B). Adaptado de [30].....	22
Figura 3.13 Condutividade elétrica e aplicações. Adaptado de [21].....	24
Figura 3.14 Simulação da quantidade de partículas presentes em um volume de 1mm ³ . Adaptado de [21].....	25
Figura 3.15 Condutividade elétrica por concentração de carga condutiva. Adaptado de [21].....	26
Figura 3.16 Estrutura das lamelas da montmorilonita sódica (MMT sódica) [41].....	29
Figura 3.17 Modificadores utilizados na da argila montmorilonita: (a) com sal quaternário de amônio e (b) modificador com grupos polares [42].....	30

Figura 3.18 Aumento do espaçamento basal da argila devido a modificação da argila montmorilonita com sal quaternário de amônio. Adaptado de [43].....	30
Figura 3.19 Estrutura da sepiolita. Adaptado de [46].....	31
Figura 3.20 Dispersão de NTC e MMT na matriz epóxi. Fonte [2].....	34
Figura 4.1 Fluxograma da produção de nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais.....	41
Figura 5.1 Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio.....	50
Figura 5.2 Análise termogravimétrica da montmorilonita sódica.....	51
Figura 5.3 Análise termogravimétrica da montmorilonita 20A.....	52
Figura 5.4 Análise termogravimétrica da montmorilonita 30B.....	53
Figura 5.5 Análise termogravimétrica da sepiolita.....	54
Figura 5.6 Micrografias obtidas por MET dos nanotubos de carbono (Nanocyl).....	56
Figura 5.7 Micrografias obtidas por MET dos nanotubos de carbono (Nanoamorphous).....	56
Figura 5.8 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P1.....	59
Figura 5.9 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P2.....	60
Figura 5.10 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P3 e P3*.....	61
Figura 5.11 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanocyl) na frequência de 1Hz.....	63
Figura 5.12 Condutividade elétrica versus frequência para epóxi e nanocompósitos epóxi/NTCPM.....	65
Figura 5.13 Ângulo de fase versus frequência para o epóxi e os nanocompósitos epóxi/NTCPM.....	67
Figura 5.14 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1. (a) 31.000x, (b) 53.000x, (c) 66.000x.....	68

Figura 5.15 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C2. (a) 40.000x, (b) 53.000x (c) 66.000x	69
Figura 5.16 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência para epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.....	69
Figura 5.17 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência para epóxi, nanocompósitos C1 e epóxi/0,05%NTCPM/cargas minerais em baixa frequências.....	71
Figura 5.18 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência para epóxi, nanocompósitos C1 e epóxi/0,05%NTCPM/cargas minerais em alta frequência.	71
Figura 5.19 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1C. (a)19.500x, (b) 25.000x (c) 40.000x.....	72
Figura 5.20 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1M. (a)31.000x, (b) 31.000x (c) 66.000x.....	73
Figura 5.21 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1 20A. (a)19.500x, (b) 40.000x (c) 53.000x.	74
Figura 5.22 Micrografias obtida por MET do nanocompósito C1 30B. (a) 15.000x, (b) 25.000x (c) 53.000x.	75
Figura 5.23 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1S. (a)31.000x, (b) 40.000x, (c) 53.000x.....	76
Figura 5.24 Constante dielétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.	78
Figura 5.25 Fator de perda <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/cargas minerais.	78
Figura 5.26 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais.....	80
Figura 5.27 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em baixas frequências.....	81

Figura 5.28 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ 0,1% cargas minerais em altas frequências.....	82
Figura 5.29 Micrografias obtidas por MET da composição C2C. (a) 19.500x, (b) 25.000x (c) 31.000x.....	82
Figura 5.30 Micrografias obtidas por MET da composição C2M. (a) 40000x, (b) 40.000x (c) 40.000x.	83
Figura 5.31 Micrografias obtidas por MET da composição C2 20A. (a) 31.000x, (b) 40.000x (c) 40.000x.....	84
Figura 5.32 Micrografias obtidas por MET da composição C2 30B. (a) 25.000x, (b) 53.000x (c) 53.000x.....	85
Figura 5.33 Micrografias obtidas por MET da composição C2S. (a) 19.500x, (b) 31.000x (c) 40.000x.	86
Figura 5.34 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.	88
Figura 5.35 Constante dielétrica <i>versus</i> frequência do epóxi e nanocompósitos C1*: nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.....	91
Figura 5.36 Fator de perda <i>versus</i> frequência do epóxi e nanocompósitos C1*: nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.	91
Figura 5.37 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.	92
Figura 5.38 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em baixas frequências processados via calandragem.....	93
Figura 5.39 Condutividade elétrica <i>versus</i> frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em altas frequências processados via calandragem.....	94

Figura 5.40 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2*. (a) 2.500x, (b) 10.000x (c) 50.000x.....	95
Figura 5.41 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2C*. (a) 5.000x, (b) 5.000x (c) 50.000x.....	96
Figura 5.42 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2M*. (a) 5.000x, (b) 10.000x (c) 50.000x.	97
Figura 5.43 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2S*. (a) 5.000x, (b) 10.000x (c) 50.000x.	98
Figura 5.44 Termograma de DSC do primeiro aquecimento do epóxi.....	102
Figura 5.45 Termograma de DSC do primeiro aquecimento do epóxi após tratamento de pós cura.	103
Figura 5.46 Termogramas de DSC do epóxi sob diferentes taxas de aquecimento.	105
Figura 5.47 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,05% em massa de nanotubos de carbono.....	106
Figura 5.48 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,1% em massa de nanotubos de carbono.....	107
Figura 5.49 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais.....	107
Figura 5.50 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,05% em massa de nanotubos de carbono.....	111
Figura 5.51 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,1% em massa de nanotubos de carbono.....	111
Figura 5.52 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais.....	113
Figura 5.53 Curvas de módulo de armazenamento e tan (δ) versus temperatura para o epóxi.....	115
Figura 5.54 Módulo de armazenamento a 23°C do epóxi, nanocompósitos epóxi/ NTCPM e epóxi/ NTCPM/ cargas minerais.....	116

Figura 5.55 Compilação dos dados de T_g para o epóxi, nanocompósitos epóxi/ NTCPM e epóxi/ NTCPM/ cargas minerais.....	116
Figura 5.56 Modelo de correlação entre propriedades elétricas, mecânicas versus concentração dos nanotubos de carbono. Adaptado de [81].....	117
Figura 5.57 Módulo elástico em flexão do epóxi e os nanocompósitos estudados.....	122
Figura 5.58 Tensão de ruptura em flexão do epóxi e os nanocompósitos estudados.....	124
Figura 5.59 Elongação na ruptura em flexão do epóxi e os nanocompósitos estudados.....	124

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- β - Taxa de aquecimento
- ε_0 - Permissividade elétrica no vácuo
- ε^* - Permissividade elétrica ou constante dielétrica complexa
- ε_r/K' - Permissividade relativa ou constante dielétrica
- θ_C - Fração volumétrica crítica para a percolação elétrica
- ρ - Resistividade elétrica
- σ - Condutividade elétrica
- σ_m - Condutividade elétrica do nanocompósito
- σ_h - Condutividade elétrica da carga
- ω - Frequência angular
- A - Secção perpendicular
- AC - Corrente alternada
- C - Capacitância
- CVD - Deposição de vapor de carbono
- DC - Corrente contínua
- E - Campo elétrico
- E' - Módulo de armazenamento
- E'' - Módulo de perda
- E_a - Energia de ativação
- f - Frequência
- FP - Fator de perda
- k'' - Parte imaginária da permissividade relativa
- I_c - Corrente elétrica referente à parcela capacitiva do circuito
- I_r - Corrente elétrica referente à parcela resistiva do circuito
- L - comprimento
- L/D - Razão de aspecto
- m - mobilidade dos portadores de carga
- MMT - Montmorilonita
- n - Quantidade de portadores de carga presentes no material
- NTCPs - Nanotubos de carbono de parede simples
- NTCPM - Nanotubos de carbono de parede múltiplas

q - Carga elétrica dos portadores de carga

R - Constante universal dos gases

RTM - Moldagem por transferência de resina

SMC - Composto de moldagem por lâmina

T_{onset} - Temperatura de início de degradação

T_p - Temperatura de pico exotérmico

V - Voltagem

1 INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono são materiais com excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas e podem conferir melhorias significativas nas propriedades elétricas e mecânicas de nanocompósitos poliméricos, sendo objeto de estudo há muitos anos.

Com a dispersão de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode-se obter maior condutividade elétrica a baixos níveis de concentração, quando comparada com outras cargas condutivas, como negro de fumo e fibras de carbono, e isto se deve à geometria dos nanotubos de carbono, que possuem forma de bastões, com elevada razão de aspecto [1].

No entanto, devido às elevadas forças van der Waals entre suas partículas, os nanotubos de carbono tendem a se aglomerar e com isso prejudicam o comportamento final dos nanocompósitos. No decorrer dos anos, diversas formas de dispersão de nanotubos de carbono na matriz de resina epóxi foram estudadas, a fim de se obter uma boa dispersão, destacando-se a dispersão via solução, funcionalização dos nanotubos e polimerização *in situ* assistida por ultrassom. Neste trabalho, os nanocompósitos foram desenvolvidos utilizando a polimerização *in situ* e duas formas diferentes de processamento foram utilizadas para dispersar os nanotubos de carbono e as cargas minerais em resina epóxi: sonicação de alta energia e calandragem. Ambas as técnicas possibilitam a obtenção de baixos limiares de percolação elétrica dos nanotubos de carbono em matriz epóxi [2-3]. Além disso, foram empregados dois diferentes nanotubos de carbono, com razões de aspecto e pureza diferentes, os quais apresentaram comportamento elétrico antagônicos.

Estudos recentes [2] apontam que a utilização de cargas minerais, tais como a montmorilonita, auxiliam a dispersão de nanotubos de carbono em matriz epóxi. Assim é possível deslocar o limiar de percolação elétrica para menores concentrações de nanotubos de carbono, ou então elevar a condutividade elétrica do nanocompósito. Vale ressaltar ainda, que no estudo de Liu e Grunlan [2] houve um limiar de concentração de montmorilonita onde as propriedades elétricas, como a condutividade elétrica, foram maximizadas.

Além disso, a adição de cargas inorgânicas em matrizes poliméricas tem sido muito utilizada para a redução de custos na produção de compósitos aliada à melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira [3].

Neste projeto de pesquisa foram obtidos e estudados nanocompósitos híbridos de resina epóxi/NTCPM/cargas minerais, analisando-se a influência da geometria da nanocarga, utilizando-se uma nanocarga em formato de bastão (sepiolita), uma nanocarga lamelar (montmorilonita) e uma nanocarga com formato esférico (carbonato de cálcio) nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi a obtenção de nanocompósitos híbridos de matriz de resina epóxi com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e cargas minerais com diferentes geometrias via polimerização *in situ*. Foram também objetivos deste trabalho a determinação do teor de NTCPM para a ocorrência da percolação elétrica dos nanocompósitos estudados e as caracterizações mecânica, elétrica e térmica dos nanocompósitos obtidos.

Buscou-se ainda compreender as correlações entre o processamento, propriedades e morfologia dos nanocompósitos. Para isso foram utilizados diferentes métodos de dispersão dos nanotubos de carbono e das cargas minerais: mistura mecânica, sonicação de alta energia e calandragem. Além disso, utilizou-se cargas minerais com diferentes geometrias a fim de se analisar a influência das geometrias das cargas minerais (montmorilonita, sepiolita e carbonato de cálcio) nas propriedades dos nanocompósitos híbridos.

3 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão da literatura e dos fundamentos teóricos, abordando os recentes avanços em nanocompósitos de resina epóxi/NTCPM, além de uma descrição das matérias-primas utilizadas, dos mecanismos de dispersão de NTCPM e dos principais conceitos básicos que envolvem medidas elétricas.

3.1 Conceitos básicos

A seção de conceitos básicos aborda os conceitos de resistência elétrica, comportamento capacitivo em corrente contínua e corrente alternada.

3.1.1 Resistência e resistividade elétrica

Segundo a Lei de Ohm, a resistência elétrica é a constante de proporcionalidade entre a quantidade de tensão aplicada em um material e a quantidade de corrente que atravessa esse mesmo material de geometria definida. No entanto, a resistência elétrica é uma propriedade que depende das dimensões do material. Portanto, utiliza-se a resistividade elétrica para se caracterizar as propriedades elétricas dos materiais, pois é uma propriedade intrínseca do material e independente de variáveis geométricas. A resistividade elétrica pode ser calculada pela Equação 3.1 [4-5]:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.1)$$

onde R é a resistência do componente (Ω), A é a seção perpendicular (m^2) ao fluxo de corrente e L é a distância entre os dois pontos onde é aplicada a tensão (m).

Outra propriedade importante para se caracterizar o comportamento elétrico de um material é a condutividade elétrica (σ , dada em S/m), que é o recíproco da resistividade elétrica (dada em $\Omega.m$) e é função da carga elétrica dos portadores de carga (q), da mobilidade dos portadores de carga (μ), e da quantidade de portadores de carga presentes no material (n). A fórmula para o cálculo da condutividade elétrica a partir dos portadores de cargas é dada pela Equação 3.2:

$$\sigma = q\mu n \quad (3.2)$$

3.1.2 Comportamento capacitivo em corrente continua

Um material dielétrico é um material eletricamente isolante, mas que quando aplicado, uma voltagem em sua secção transversal pode apresentar uma estrutura de dípolos, isto é, uma face se torna carregada positivamente e outra carregada negativamente. A capacitância (C , dado em Farad) desse material é a quantidade de carga que pode ser armazenada entre as faces para um determinado campo elétrico. A Equação 3.3 apresenta a capacitância em função da quantidade de carga (Q) e da voltagem (V).

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.3)$$

Considerando-se um capacitor de placas planas paralelas cuja área das placas (A) seja muito maior do que a distância entre placas (L), e que exista vácuo no interior das placas, tem-se que a capacitância pode ser determinada pela Equação 3.4.

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{L} \quad (3.4)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo e cujo valor é $8,85 \text{ E}^{-12} \text{ F/m}$.

No entanto, ao se adicionar um dielétrico no interior do capacitor anterior, há uma redistribuição de cargas elétricas e atração das cargas positivas em direção à face carregada negativamente do capacitor e vice-versa. Esse efeito é denominado polarização e contribui para o aumento da quantidade de carga que pode ser armazenada no capacitor. Abaixo é reescrita a Equação 3.5, utilizando a permissividade do material (ϵ) entre as placas do capacitor.

$$C = \epsilon \frac{A}{L} \quad (3.5)$$

A relação entre a permissividade do material (ϵ) entre as placas do capacitor e a permissividade do vácuo (ϵ_0) é dita permissividade relativa (ϵ_r) ou constante dielétrica relativa. A permissividade relativa é uma medida da eficiência de armazenamento de cargas do material, quando comparado com o vácuo, e essa medida é influenciada pelos diversos tipos de polarizações que podem existir no material, quando submetido a uma voltagem [4-5].

Os principais tipos de polarização são a polarização eletrônica, a polarização atômica, a polarização de orientação e a polarização interfacial. Os principais mecanismos de polarização são mostrados na Figura 3.1.

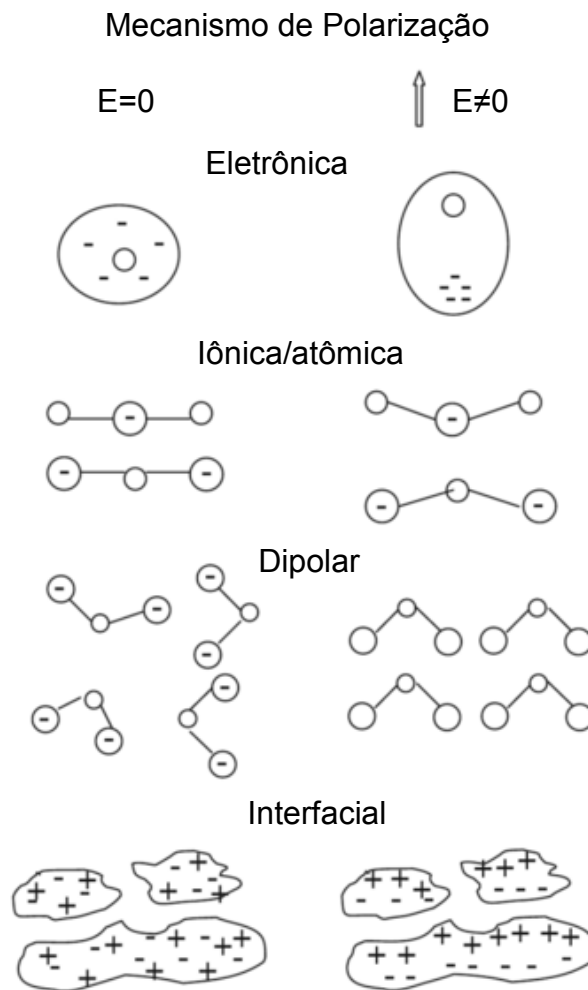


Figura 3.1 Principais mecanismos de polarização. Adaptado de [6].

A polarização eletrônica é formada por pequenos díplos decorrentes do deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao seu centro atômico. Essa polarização está presente em todos os materiais e é responsável pela refração da luz. A polarização atômica ocorre apenas em materiais iônicos e é devido ao deslocamento oposto, que cátions e ânions sofrem à medida que um campo elétrico é aplicado ao material [4-7].

A polarização de dipolar (ou de orientação) é encontrada em materiais que tenham momentos de díplos permanentes e essa polarização somente se torna significativa se os díplos forem capazes de se alinhar em direção ao campo elétrico [4-7].

Por fim, a orientação interfacial pode ocorrer em materiais dielétricos compostos de duas ou mais fases, nas quais exista diferença entre as permissividades, gerando um acúmulo de cargas nas interfaces [4-7].

3.1.3 Comportamento elétrico em corrente alternada

A análise do comportamento elétrico de um capacitor submetido a uma corrente alternada é mais complexa do que em corrente contínua pois, são consideradas simultaneamente as contribuições resistivas e reativas do material. Sendo assim, é necessário elaborar um circuito equivalente para se representar a resposta do material à corrente alternada (campo elétrico alternado). Um dos possíveis circuitos equivalentes é uma associação em paralelo de um resistor com um capacitor, na qual a tensão em cada componente é igual. Sendo I_R a corrente de perda do material, referente à parcela resistiva do material e I_C a corrente capacitiva, referente à parcela capacitiva do material e defasada 90° em relação à tensão aplicada. A Figura 3.2 apresenta o circuito equivalente formado por um resistor e um capacitor e suas respectivas correntes.

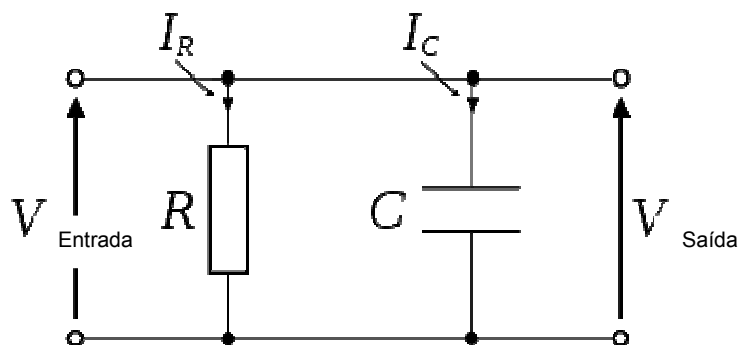


Figura 3.2 Circuito equivalente resistor-capacitor. Adaptado de [5]

Uma vez que o comportamento elétrico do material é análogo ao circuito equivalente da Figura 3.2, é possível calcular as contribuições individuais das porções resistivas e capacitivas. Para isso é necessário se definir a tensão aplicada em função da frequência, de modo que $V(t) = V_0 e^{j\omega t}$ e $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência da tensão que é aplicada ao circuito e V_0 é amplitude de tensão.

Assim obtém-se pelas equações 3.6 e 3.7 que a corrente total do circuito pode ser separada nas contribuições capacitiva e resistiva. A variável k' associada à porção capacitiva indica a quantidade de cargas armazenadas no capacitor e pode ser definida como a permissividade relativa do material enquanto que k'' representa as perdas por aquecimento no material, devido ao alinhamento de dipolos e movimentação de cargas [4,5]. A relação entre k''/k' é definida como fator de perda (FP), e é uma medida direta das perdas do dielétrico em função da frequência.

$$I(t) = I_C(t) + I_R(t) = C \frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{R} V(t) = \left(j\omega C + \frac{1}{R} \right) V(t) \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{R} = \omega C_0 k'' \text{ e } \frac{C}{C_0} = \epsilon_r = k' \rightarrow I(t) = (j\omega k' + \omega C_0 k'') V(t) \quad (3.7)$$

Por fim, para se definir a condutividade elétrica real do dielétrico e sua permissividade relativa é necessário se rearranjar as equações 3.4 e 3.6 em função da densidade de corrente $J(t)$ e do campo elétrico alternado $E(t)$ de modo que se obtém as equações 3.8 e 3.9, onde σ' é a condutividade real do material. Quando a frequência tende a zero ($\omega \rightarrow 0$), k' tende à permissividade relativa estática em corrente contínua. O campo elétrico é definido como: $E(t) = V(t)/L$, onde $V(t)$ é a variação de voltagem com o tempo e L é distância entre placas onde se aplica a tensão $V(t)$. A densidade de corrente é definida como: $J(t) = I \frac{t}{A}$, onde I é a corrente aplicada, t é o tempo e A é a área que a corrente percorre.

$$J(t) = (j\omega \epsilon_0 k' - j^2 \omega \epsilon_0 k'') E(t) \quad (3.8)$$

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 k'' \text{ e } \sigma'' = \omega \epsilon_0 k' \quad (3.9)$$

Na Figura 3.3 são apresentadas a constante elétrica e o fator de perda (dissipação) de um dielétrico hipotético, quando submetido a um campo elétrico alternado sob diversas frequências.

Em elevadas faixas de frequências apenas a polarização eletrônica é a principal responsável por contribuir para a constante dielétrica, e isso ocorre pois o tempo de relaxação desse tipo de polarização é extremamente curto, cerca de 10^{-15} segundos. Por sua vez, a polarização atômica é mais lenta que a polarização eletrônica, contribuindo para a constante dielétrica em frequências inferiores a 10^{14} Hz. Esse tipo de polarização é mais lento que a eletrônica pois envolve maior movimentação de cargas, a fim de responderem ao campo elétrico aplicado [6-7].

A polarização dipolar tem tempo de relaxação em torno de 10^{-5} segundos devido a maior movimentação de estruturas (por exemplo segmentos de cadeias poliméricas), que são necessárias para sua polarização. Para o caso de polarização interfacial pode ocorrer grande acúmulo de cargas entre as fases constituintes, de modo que nem sempre ocorre o descarregamento gerando o aparecimento de cargas espaciais na amostra. Esse tipo de polarização ocorre preferencialmente em frequências mais baixas em torno de 10^{-5} e 10^2 Hz [6-7].

Quando aplicado um campo elétrico cuja frequência é maior que o tempo de relaxação do tipo da polarização ocorre uma dissipação das cargas elétricas pelo material. Essa dissipação é dita fator de perda.

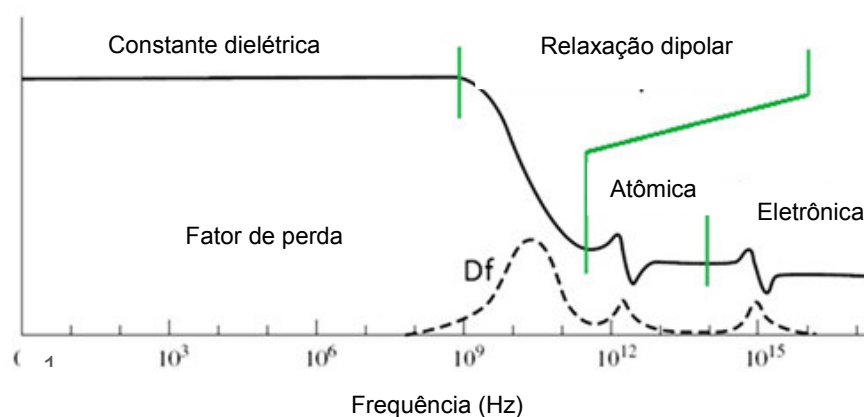


Figura 3.3 Constante dielétrica e fator de perda *versus* frequência. Adaptado de [7].

3.2 Resina epóxi

A resina epóxi (durante o texto o termo “resina epóxi” será adotado de forma simplificada como apenas “epóxi”) é um material muito versátil, podendo ser utilizado em diversas áreas, tais como para a produção de componentes elétricos/eletrônicos (na dissipação eletroestática, encapsulamento de circuitos integrados), tintas e vernizes (recobrimento de superfícies), na indústria de construção civil e engenharia (produção de laminados e em compósitos reforçados por fibra de vidro), além de aplicações na área automotiva, marítima e aviação [8-10]. A Figura 3.4 apresenta a segmentação do consumo do epóxi por aplicação [11].

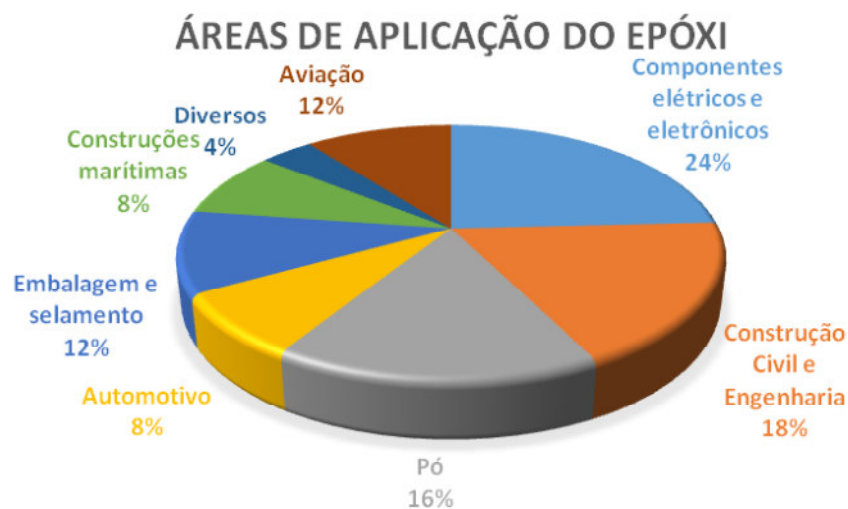


Figura 3.4 Segmentação do consumo do epóxi por áreas de aplicação. Adaptado de [11].

A versatilidade da resina epóxi é função das diferentes matérias-primas que podem ser utilizadas para a sua fabricação, assim como do grau de cura e da sua massa molar. O monômero da resina epóxi utilizado neste trabalho é o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), que é obtido por meio da reação entre o bisfenol-A e a epiclorigrina, como ilustrado na Figura 3.5.

Ao monômero de epóxi DGEBA adiciona-se um agente endurecedor, para que ocorra a cura do epóxi. O agente endurecedor é o responsável pela reticulação das cadeias do epóxi e pelas propriedades finais do termofixo.

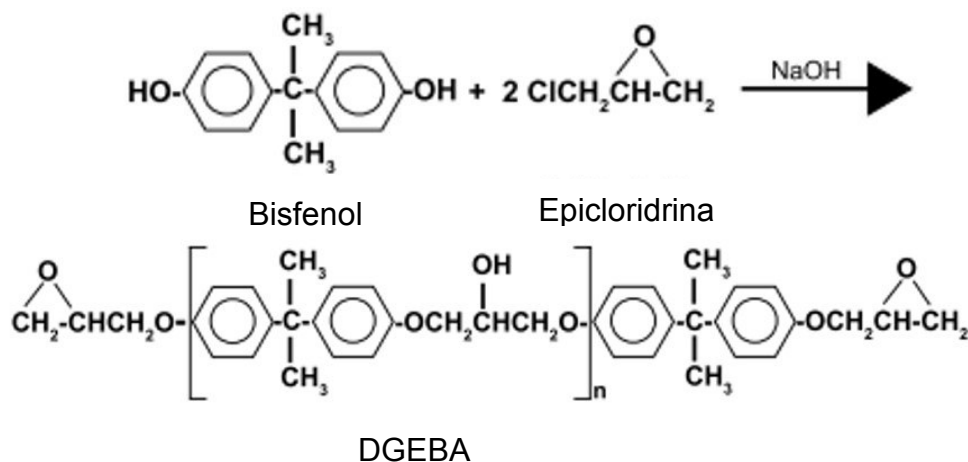


Figura 3.5 Reação de obtenção do monômero de epóxi DGEBA [11].

As aminas alifáticas são endurecedores muito populares utilizados na indústria de produção de compostos de epóxios, isto se deve ao fato de elas possuírem menor custo, menor viscosidade e maior facilidade de mistura do que as aminas aromáticas. Além disso, as aminas alifáticas possibilitam a obtenção de um epóxi que pode ser curado à temperatura ambiente. No entanto, elas apresentam pequeno tempo de trabalho (*pot life*), devido a sua elevada reatividade e não suportam temperaturas superiores a 80°C [9-10]. A Figura 3.6 apresenta a estrutura do endurecedor trietilenotetramina (TETA), que é uma amina alifática e que foi utilizada para a cura da matriz epóxi neste trabalho.

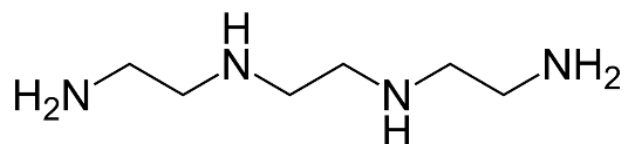


Figura 3.6 Estrutura do endurecedor trietilenotetramina.

As Figuras 3.7 e 3.8 ilustram as reações entre o endurecedor e o grupo epóxi. Na primeira reação, a amina primária que contém hidrogênio reage com o oxigênio do grupo epóxi causando a redução da amina primária formando uma amina secundária com um grupo hidroxila. A seguir na Figura 3.8 a amina secundária reage com outro grupo epóxi formando uma amina terciária e pelo

fato do monômero epóxi conter geralmente dois grupos epóxidos por cadeia, a reação procede de ambos os lados até que a reação se complete e se obtenha um produto final com bom balanço de propriedades mecânicas e térmicas [11-12].

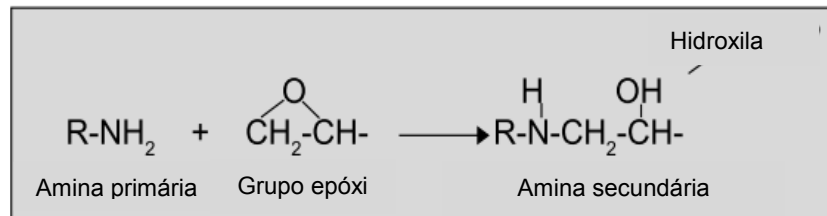


Figura 3.7 Reação entre amina primária e grupo epóxi. Adaptado de [11].

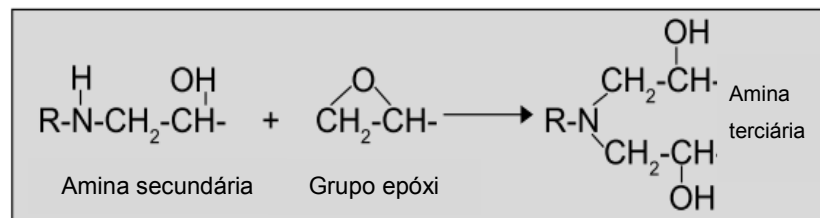


Figura 3.8 Reação entre amina secundária e grupo epóxi. Adaptado de [11]

Um esquema da rede reticulada do epóxi DGEBA e uma diamina é apresentado na Figura 3.9.

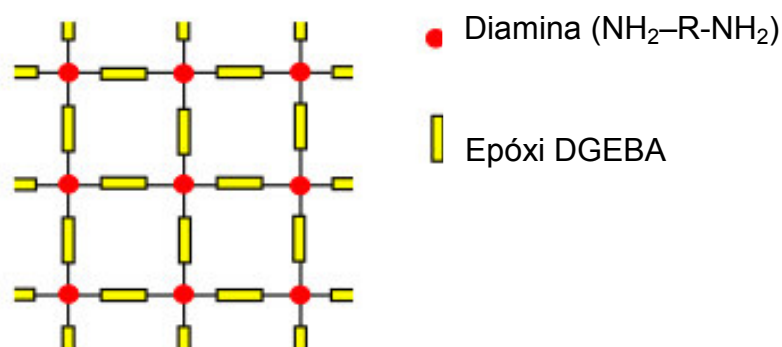


Figura 3.9 Rede reticulada formada pelas reações entre um epóxi DGEBA e diamina. Adaptado de [11].

Dois fenômenos macroscópicos que ocorrem durante o processo de cura de termofixos são a gelificação e a vitrificação. O primeiro fenômeno a ocorrer é a gelificação, sendo o ponto de gel definido como o ponto no qual a massa molar do material se torna infinita e a reação prossegue de forma irreversível, até ocorrer a transição do material de líquido viscoso para um gel elástico [11-12].

À medida que reação prossegue, há um aumento na viscosidade do meio e a taxa de reação é reduzida. Em uma taxa de conversão crítica, a transição vítrea do material atinge a temperatura de cura, de modo que a reação finaliza e se tem a vitrificação da matriz não atingindo o valor total de cura.

Na Tabela 3.1 são apresentadas de maneira geral e sucintamente algumas das principais diferenças entre polímeros termoplásticos e termofixos.

Tabela 3.1 Comparação entre polímeros termoplásticos e termofixos.

Termoplásticos	Termofixos
Elevada massa molar	Pequena massa molar (líquido) Elevada massa molar (Sólido)
Reprocessável e reciclável	Se curado, não reprocessável
Resistente a solventes	Excelente resistência a intempéries e solventes
Ciclo de processo rápido	Ciclo de processo longo
Limitação para componentes estruturais	Ampla utilização para componentes estruturais*

Adaptado de [10].

*quando reforçado com fibras de vidro ou carbono.

3.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram descobertos por Sumio Iijima, em 1991, durante a síntese de fulerenos via evaporação de arco elétrico e estes são

basicamente constituídos de um arranjo molecular de átomos de carbono ligados na forma de um longo tubo nanométrico [13].

Os nanotubos de carbono podem ser formados por meio do dobramento de uma folha de grafeno na forma de um tubo, obtendo-se uma estrutura de dimensões nanométricas com a cavidade interna oca, como mostra a Figura 3.10. Uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp^2 . Esse arranjo bidimensional dos átomos de carbono permite a obtenção de tubos de parede simples (NTCPS) ou múltiplas (NTCPM). Os nanotubos de paredes múltiplas apresentam de 2 a 50 paredes concêntricas, com espaçamento de 0,34 nm entre cada parede, distanciamento similar ao encontrado entre diferentes planos no grafite [14-15].

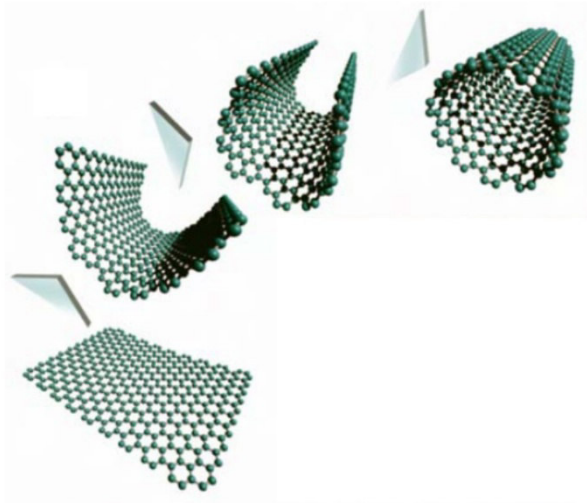


Figura 3.10 Dobramento de um folha de grafeno para obtenção de um nanotubo de carbono de parede simples. Adaptado de [15].

De acordo com o ângulo de enrolamento da folha de grafeno durante a produção de nanotubos de carbono, estes podem assumir diferentes quiralidades. A quiralidade dos nanotubos de carbono é definida pelo vetor quiralidade, exemplificado na Equação 3.10, onde n e m são inteiros e indicam a quantidade de passos ao longo dos vetores unitários a_1 e a_2 [16]. Usando as coordenadas (n,m) pode-se determinar a orientação de átomos de carbono na circunferência do nanotubo de carbono. Caso $n=m$ tem-se nanotubos de carbono do tipo “armchair”, no entanto, se $m=0$ obtêm-se nanotubos de carbono “zig-zag”. Caso nenhuma das condições anteriores sejam satisfeitas

obtêm-se nanotubos de carbono do tipo “quiral”. A Figura 3.11 apresenta o vetor quiralidade em uma rede hexagonal de carbonos e nanotubos de carbono do tipo “armchair” e “zig-zag” (linhas amarelas).

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.10)$$

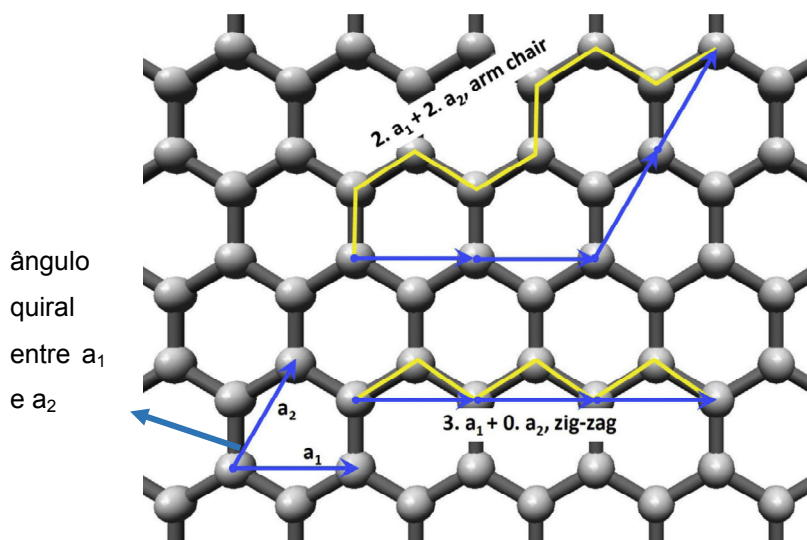


Figura 3.11 Vetor quiralidade. Adaptado de [17].

Com relação à forma de produção dos nanotubos de carbono, estes podem ser produzidos basicamente utilizando-se 3 técnicas diferentes: evaporação de arco elétrico, ablação a laser ou deposição de vapor de carbono (CVD).

A técnica de evaporação de arco elétrico consiste na evaporação e condensação de carbono para a formação dos nanotubos de carbono. Para isso são necessários 2 eletrodos de grafite que quando operados a uma pequena distância (cerca de 1mm), em atmosfera inerte e sob elevada amperagem (50-120 A) geram condições para a evaporação do carbono dos eletrodos que se condensa no cátodo gerando nanotubos de carbono [18]. A ablação a laser é similar à técnica de evaporação de arco elétrico, com exceção que ao invés de se utilizar uma elevada corrente para realizar a evaporação do carbono utiliza-se elevadas temperaturas e os nanotubos de carbono são depositados em metais dopados de Ni, Co e Pt. A eficiência de

produção dessa técnica já foi reportada de 70 - 90%, mas apresenta como desvantagens o elevado custo do laser e a contaminação dos nanotubos de carbono com metais [18-19].

O processo de deposição de vapor de carbono consiste basicamente na quebra de moléculas de carbono para sintetizar nanotubos de carbono. Um suporte catalítico é mantido aquecido entre 600 - 1000 °C em atmosfera de gases de hidrocarbonetos. Em seguida após a síntese dos nanotubos de carbono, eles são resfriados em atmosfera inerte para evitar cisão e reações dos nanotubos de carbono com o oxigênio. As vantagens desse processo são que diversos gases podem ser utilizados para a fabricação de nanotubos de carbono, entre eles: metano, etano, benzeno além de a partir do controle do tempo de deposição pode-se controlar o tamanho dos nanotubos de carbono. A desvantagem desse processo é que ocorre a produção simultânea de nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas [18,20].

A respeito da geometria, os nanotubos de carbono de parede simples possuem diâmetro da ordem de poucos nanômetros (podendo chegar até 1nm) e comprimentos longos de até 100nm. As propriedades elétricas do nanotubos de carbono são dependentes do diâmetro do tubo e da sua quiralidade, podendo se comportar como condutores ou semicondutores [10]. A condutividade de nanotubos de carbono com caráter condutor é superior à condutividade do cobre metálico e isto se deve também à ausência de defeitos no tubo de carbono, que evitam o espalhamento dos elétrons e reduzem a resistência elétrica. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas possuem condutividade elétrica da ordem de 10^4 S/m, comprimento de até 30 μ m e diâmetro que varia de 8 até 50 nm [10].

Com relação ao comportamento mecânico de nanotubos de carbono estima-se que possam atingir valores de módulo elástico teórico de até 1,2 TPa, e resistência à tração de 50 - 200 GPa, tornando-os um excelente reforço em matrizes poliméricas [10,14,21].

A Tabela 3.2 apresenta propriedades físicas de materiais à base de carbono, onde pode-se observar a superioridade dos nanotubos de carbono,

tanto de parede simples como de paredes múltiplas, quando comparados a outros materiais à base de carbono.

Tabela 3.2 Propriedades físicas de materiais à base de carbono. Adaptado de [21].

Propriedades	Grafite	Diamante	NTCPS	NTCPM
Massa específica (g/cm ³)	1,9-2,3	3,5	0,8	1,8
Condutividade elétrica (S/cm)	4000 ^a /3,3 ^b	10 ⁻² – 10 ⁻¹⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Condutividade térmica (W/mK)	298 ^a /22 ^b	900-2320	6000	2000
Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)	-1X10 ⁻⁶ ^a / 2,9X10 ⁻⁵ ^b	(1-3)X10 ⁻⁶	-	-
Estabilidade térmica ao ar (°C)	450-600	<600	>600	>600

a = no plano; b = transversal

3.4 Métodos de dispersão de Nanotubos de carbono

Devido às elevadas forças superficiais entre as camadas dos nanotubos de carbono, a dispersão deles se torna dificultada, pois eles tendem a se emaranhar na forma de feixes ou aglomerados.

Durante o processo de dispersão, os agregados de nanotubos de carbono são submetidos a tensões de cisalhamento do meio no qual estão inseridos, ou seja, o método de dispersão (seja ele mistura mecânica, sonicação de alta energia ou calandragem) é o responsável pela geração de tensões de cisalhamento no meio no qual se deseja a dispersão dos nanotubos de carbono [22].

As tensões de cisalhamento aplicadas ao meio devem ser superiores à energia de ligação que mantém os feixes ou aglomerados de nanotubos de carbono. No entanto, a quantidade de energia transferida ao meio não deve ser

superior a ponto de fraturar os nanotubos de carbono e comprometer seus comportamentos mecânico e elétrico [22].

3.4.1 Mistura mecânica

Uma das formas de dispersão mais simples existente é a agitação mecânica ou magnética. Nesse tipo de dispersão, a quantidade de energia transferida ou a tensão de cisalhamento aplicada (σ) no meio é função da viscosidade (η) do meio e da taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$). A fim de se aumentar a dispersão deve-se utilizar matrizes poliméricas de elevada viscosidade e aplicar a maior taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) possível. A Equação que relaciona tensão de cisalhamento com a viscosidade do material e a taxa de cisalhamento é apresentada na Equação 3.11.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (3.11)$$

3.4.2 Sonicação de alta energia

Durante a sonicação de alta energia geram-se cavitações acústicas, que são consideradas uma das melhores formas de dispersão de nanopartículas [23,24-28].

A aplicação de uma onda acústica alternada acima do limar de cavitação do líquido faz com seja gerado um grande número de bolhas no líquido. Algumas bolhas oscilam na frequência da onda acústica aplicada e não contribuem para o processo de mistura. No entanto nas bolhas que estão defasadas com relação à onda acústica geram-se regiões nas quais as bolhas de gás se expandem e se comprimem. Nas regiões de expansão, as bolhas são resultado da redução de pressão a níveis abaixo da pressão de vapor do meio, gerando-se bolhas compostas de fase gasosa, com diâmetro

proporcional à queda de pressão local. As ondas de compressão geram campos de compressão reduzindo o volume das bolhas da zona de expansão e criando elevadas pressões internas dentro da bolha até que ocorra seu colapso. Após o colapso da bolha, inicia-se novamente o processo de cavitação com a geração de novas regiões de expansão e compressão. Estima-se que a temperatura interna da bolha no colapso possa chegar até 5000 K e que nas regiões de implosão da bolha sejam geradas taxas de cisalhamento da ordem de 10^9 s^{-1} [23,24-28].

Devido às elevadas taxas de cisalhamento geradas durante o processo de sonicação de alta energia é possível uma dispersão eficiente dos nanotubos de carbono. A intensidade de energia transferida ao sistema pode ser controlada pelo tipo de ponta utilizada no sonicador e da sua potência. Vale ressaltar que, o processo de cavitação acústica gerado na sonicação de alta energia apenas ocorre em meios de baixa viscosidade sendo amplamente utilizado materiais que podem ser processados via *polimerização in situ* ou via solução [24-26].

3.4.3 Calandragem

A calandragem é um método de mistura muito empregado no processamento de elastômeros, mas se tornou recentemente muito utilizado na dispersão de nanopartículas para materiais processados via polimerização *in situ*, via solução e na condição de fundido [24,29-30]. Atualmente existem dois termos em inglês (“*three-roll-mill*” e “*calender*”) que são amplamente utilizados para denominar o equipamento utilizado nesse trabalho. O primeiro é definido como um misturador aberto de rolos enquanto que o segundo uma calandra. Por convenção optou-se pela utilização apenas do termo calandra e seus derivados nesse trabalho.

A calandra mais utilizada para dispersão de nanotubos de carbono é composta de 3 rolos, de modo que o primeiro e o terceiro rolos giram no mesmo sentido e o rolo intermediário gira na direção oposta. Na calandra, as

velocidades dos rolos são ajustáveis (mas sempre respeitando uma configuração de fábrica na qual existem razões de velocidades pré-definidas para os rolos, de modo que o material flua de um rolo para o outro), assim como a abertura entre rolos e sua temperatura. Utilizando velocidades elevadas e pequenas aberturas dos rolos pode-se obter elevadas taxas de cisalhamento e taxas extensionais, de modo que se obtém um material com excelente dispersão de nanotubos de carbono [24,29].

A Figura 3.12 apresenta um exemplo de calandra e o mecanismo de fluxo do material entre os rolos da calandra.

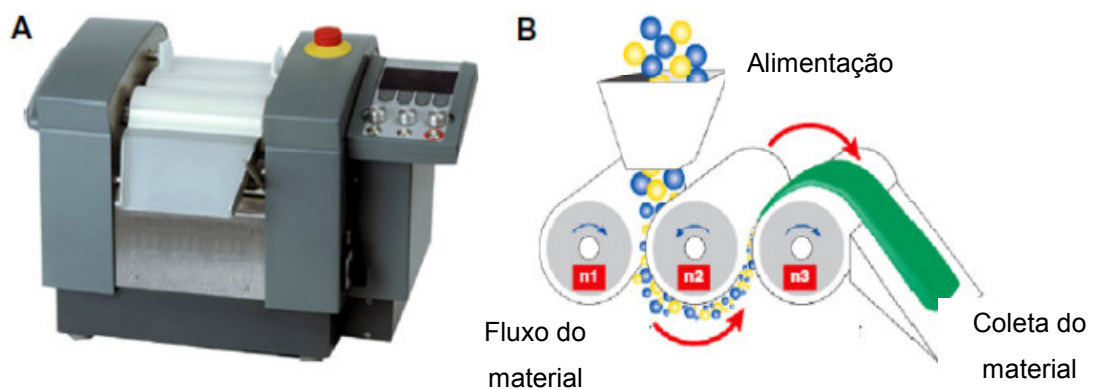


Figura 3.12 Exemplo de calandra (A) e mecanismo de fluxo do material na calandra (B). Adaptado de [30].

3.4.4 Métodos auxiliares de dispersão de nanotubos de carbono

Os métodos auxiliares de dispersão de nanotubos de carbono basicamente são formas de se otimizar a dispersão de nanotubos de carbono a partir de uma técnica de mistura já pré-determinada. Os métodos auxiliares de dispersão de nanotubos de carbono incluem a sua funcionalização, que pode ser de forma química ou física.

A funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos específicos é utilizada a fim de aumentar sua afinidade com a matriz ou, então, reduzir o processo de aglomeração dos mesmos. O processo de funcionalização química dos nanotubos de carbono pode ser realizado em suas extremidades

ou então em suas paredes laterais. Uma das formas de funcionalização química consiste no tratamento dos nanotubos de carbono com um solvente de alta reatividade, como a fluorina, que gera ligações C-F nos nanotubos de carbono. Essas ligações geradas são locais nos quais podem ocorrer reações de substituição da fluorina por outros grupos, como alquil, hidroxila e amina e assim aumentar a afinidade química dos nanotubos de carbono com a matriz utilizada [21,31-32].

Outro processo químico de funcionalização consiste em criar defeitos na superfície dos nanotubos de carbono, por meio de ataque com ácidos ou oxidantes fortes. Esses defeitos são estabilizados por meio de ligações com grupos hidroxila(-OH) ou ácido carboxílico (-COOH). Além disso, ainda são possíveis reações de esterificação e silanização para ocupar os defeitos existentes nos nanotubos de carbono [21,31].

Com relação aos métodos físicos de dispersão de nanotubos de carbono, pode-se citar a utilização de um surfactante que quando aderido à superfície dos nanotubos de carbono reduz o potencial de aglomeração dos nanotubos de carbono, por meio da redução da tensão superficial dos mesmos. A eficiência dos surfactantes depende do seu tipo, assim como, do meio no qual está disperso e sua afinidade com a matriz [21].

Os métodos físicos de dispersão são preferíveis aos métodos químicos, pois nos métodos químicos existe uma mudança na estrutura original dos nanotubos de carbono e, com isso, reduz-se a sua perfeição e, por consequência, aumenta-se sua resistência elétrica, devido ao maior espalhamento dos elétrons nos defeitos, reduzindo a capacidade de condução elétrica dos nanotubos de carbono [21,31].

3.5 Nanocompósitos de resina epóxi/NTCPM

Com surgimento dos nanotubos de carbono diversos estudos foram realizados visando a sua utilização na melhoria de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de compósitos poliméricos. Isso se deve às excelentes

propriedades elétricas, térmicas e mecânicas que os nanotubos de carbono possuem [21,24,25,33].

Com relação à matriz de resina epóxi existe uma grande amplitude de propriedades elétricas que podem ser obtidas com a utilização de nanotubos de carbono. As propriedades elétricas são função de uma gama de variáveis, sendo algumas delas o processo de mistura e o tipo de nanotubos de carbono. Dessa forma, um determinado processamento aliado a um tipo de nanotubo de carbono pode fornecer propriedades suficientes para determinadas aplicações. Na Figura 3.13 são apresentadas algumas das principais aplicações elétricas e as faixas de valores de condutividade elétrica necessárias [21].

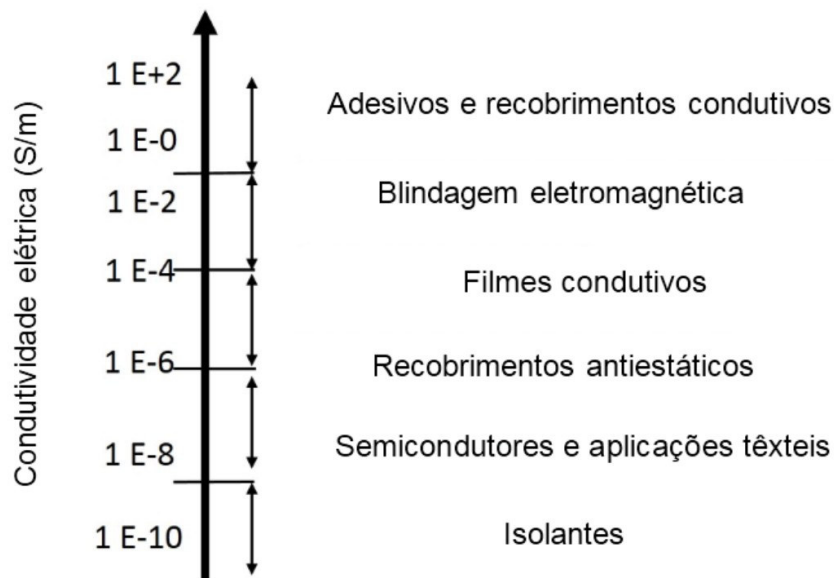


Figura 3.13 Condutividade elétrica e aplicações. Adaptado de [21].

Com a utilização de nanotubos de carbono também é possível se obter melhores propriedades elétricas com menores teores, quando comparadas com outras cargas condutivas como negro de fumo e fibras de carbono. Isto se deve à geometria dos nanotubos de carbono, que possuem forma de bastões, com elevada razão de aspecto, que ocupam grande volume quando comparados com fibras de carbono ou negro de fumo, facilitando a formação da rede percolada em menores concentrações [1].

Supondo-se que uma fibra de carbono possua diâmetro de 5 μm , com comprimento de 200 μm (razão de aspecto, $L/D \sim 40$) e massa específica de

2,25 g/cm³, têm-se que em um volume de 1 mm³ existem cerca de 255 fibras de carbono. No entanto, se o mesmo cálculo for realizado para nanotubos de carbono com diâmetro de 12 nm, comprimento aproximado de 20 μm (L/D >1000), têm-se que num volume de 1 mm³ a quantidade de nanotubos de carbono presentes é de aproximadamente 4,42 x 10⁸. Com isso, devido à elevada quantidade de partículas de nanotubos de carbono presentes nesse volume, maior será a probabilidade de formação da rede percolada, desde que ocorra boa dispersão dos nanotubos de carbono [21]. Na Figura 3.14 é apresentado o resultado de uma simulação de distribuição de fibras de carbono e nanotubos de carbono para uma concentração de 0,1% em massa e volume de 1 mm³.

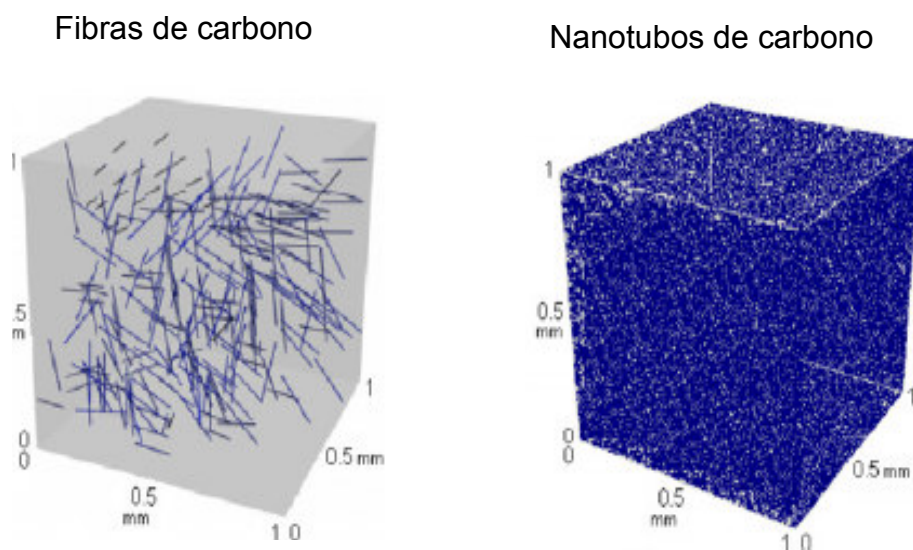


Figura 3.14 Simulação da quantidade de partículas presentes em um volume de 1 mm³. Adaptado de [21].

A concentração mínima na qual se obtém o aumento das propriedades elétricas (início da condução elétrica) é definida como limiar de percolação elétrica. Portanto, a redução do limiar de percolação é um dos pontos críticos para a obtenção de compósitos de baixo custo e com facilidade de processamento. Vale ressaltar, que a rede percolada inicia sua formação sem o contato físico entre os transportadores de carga, e o transporte de carga

nesses casos ocorre por meio de efeitos de tunelamento quântico, quando estas se encontram muito próximas umas das outras [33].

Na Figura 3.15 é apresentada uma correlação entre a condutividade elétrica, antes e após o teor de percolação elétrica. Pode-se notar que abaixo do limiar de percolação elétrica não existe variação significativa das propriedades elétricas. No entanto, à medida que mais carga condutiva é adicionada, inicia-se a condução elétrica via tunelamento quântico e após isso ocorre a percolação da rede de cargas condutivas. Na concentração de percolação existe grande elevação da condutividade elétrica devido à formação de caminhos preferenciais para fluxo de corrente. Para concentração muito superior à de percolação elétrica não existe a formação de novos caminhos e a condutividade elétrica se torna praticamente constante [17].

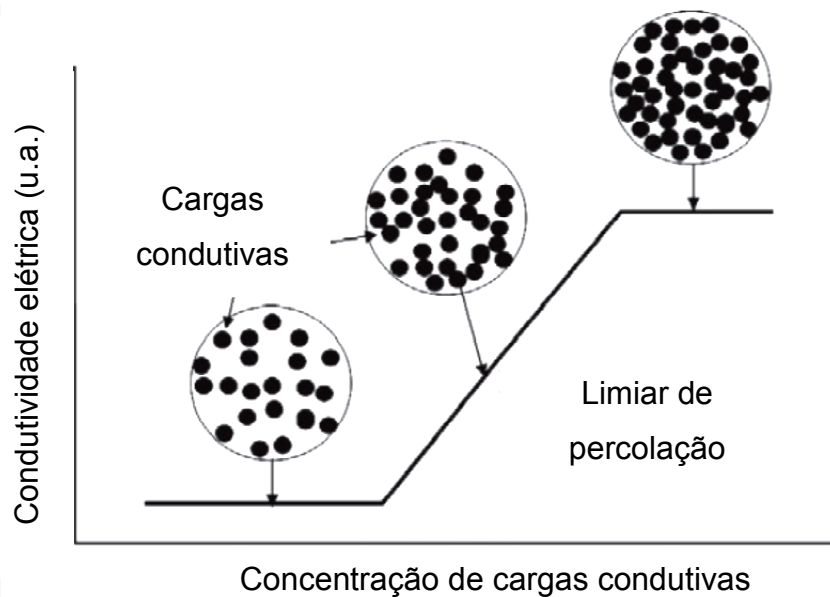


Figura 3.15 Condutividade elétrica por concentração de carga condutiva. Adaptado de [21].

Segundo Zallen e Kirkpatrick [34-35], em uma distribuição aleatória de esferas com razão de aspecto igual a 1, a percolação, isto é, o contato mútuo entre esferas ocorre somente quando a quantidade dessas esferas presentes for de 16% em volume do total. No entanto, quando se trata de nanotubos de carbono, devido à sua elevada razão de aspecto, já foram reportados valores

de percolação elétrica em matriz epóxi da ordem de 0,0025% em massa, isto é, aproximadamente 0,0011% em volume de nanotubos de carbono [36].

Estudos recentes realizados em nanocompósitos de epóxi/NTCPM também corroboram a eficiência da utilização de nanotubos de carbono como reforço em matrizes poliméricas e que a rota de processamento utilizada influencia de forma significativa as propriedades finais do material. Para diferentes condições de sonicação Montazeri e Chitsazzadeh [25] obtiveram variações no módulo elástico de -14,6% até 46,5% e aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) de até 6,6°C, quando comparadas com a matriz de epóxi sem adição de nanotubos de carbono.

Guadagno *et al.* [37] preparam composições de epóxi/NTCPM e mostraram um aumento nas propriedades elétricas de cerca de 10 ordens de grandeza com a adição de 0,5% em massa de NTCPM, sendo que a concentração mássica para a percolação elétrica se situou em 0,32% em massa. O valor de condutividade elétrica para o teor de 0,5% em massa de NTCPM foi de aproximadamente 0,03 S/m.

Allaoui *et al.* [38] dispersaram NTCPM em metanol com agitação magnética e, a seguir, após evaporação do metanol, os nanotubos de carbono foram adicionados a uma mistura de epóxi/endurecedor e injetados em moldes para a obtenção de corpos de prova. Foram utilizados teores de 1% e 4% em massa de nanotubos de carbono e as propriedades mecânicas e elétricas foram analisadas. Os nanocompósitos com 1% em massa de NTCPM apresentaram um desempenho excelente, atingindo o dobro do módulo elástico sob tração do que o epóxi puro, enquanto que os nanocompósitos com 4% obtiveram um aumento no módulo elástico de aproximadamente 4 vezes quando comparados ao epóxi puro. A percolação elétrica foi estimada entre 0,5% e 1,0%, em massa pois para o teor de 0,5% em massa ocorre o aumento de apenas 1 ordem de grandeza na condutividade elétrica, quando se comparado ao epóxi puro e para 1,0% em massa de nanotubos de carbono, o aumento na condutividade elétrica foi de aproximadamente 7 ordens de grandeza. As propriedades elétricas dos nanocompósitos foram testadas de duas formas diferentes, isto é, corrente contínua (DC) e em corrente alternada

(AC) extrapolada para a frequência de 0 Hz, e os resultados apresentados foram similares. Os nanocompósitos com 4% em massa de NTCPM apresentaram apenas 1 ordem de grandeza superior na condutividade do que os com 1% em massa, exemplificando um possível efeito de saturação dos nanotubos de carbono na matriz.

Vahedi *et al.* [39] estudaram as propriedades mecânicas e elétricas de nanocompósitos de epóxi/NTCPM com diferentes teores de NTCPM, processados via sonicação de alta energia. As propriedades dos nanocompósitos apresentaram o mesmo comportamento de outros estudos, onde pequenas quantidades promoveram ganhos significativos em resistências a tração e flexão, sendo que nesse caso, foi reportado um aumento de 18,8% e 8,2% para os teores de 0,1% e 0,05% em massa de NTCPM, respectivamente. O módulo de flexão atingiu um máximo de incremento para o teor 0,25% em massa de NTCPM. No entanto, para o teor de 0,5% em massa de NTCPM, devido ao grande volume de nanotubos de carbono a dispersão foi comprometida, de modo que houve aglomeração, ocasionando uma redução da resistência à tração do compósito, que se tornou menor que à da matriz pura. Isto ocorreu pois a resistência à tração dos nanocompósitos é influenciada pela elongação dos mesmos e, nesse caso, o decréscimo na elongação foi muito acentuado. Uma das possíveis explicações para o decréscimo na elongação consiste na má dispersão dos nanotubos de carbono, gerando efeitos concentradores de tensão na matriz, que fazem com que a falha ocorra precocemente.

Com relação às propriedades elétricas, teores menores que 0,1% em massa de NTCPM não modificaram de forma significativa as propriedades elétricas, sendo o limiar de percolação elétrica estimado em 0,5% em massa de NTCPM [39].

Pela análise dos trabalhos reportados nesta revisão é notório o efeito dos nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas quando utilizados com uma matriz epoxídica. No entanto, devido às elevadas forças van der Waals entre as superfícies de carbono, a dispersão de nanotubos de carbono é dificultada e por isso tendem a se aglomerar,

prejudicando o desempenho final do nanocompósito obtido [31]. Sendo assim, a dispersão eficiente dos nanotubos de carbono é um dos principais desafios para consolidar sua utilização.

3.6 Cargas minerais

A seção a seguir apresenta uma breve revisão bibliográfica das cargas minerais utilizadas neste trabalho.

3.6.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral natural formado por silicato de alumínio, magnésio e cálcio. A estrutura química da argila montmorilonita é formada de lamelas constituídas de tetraedros de silício e de octaedros de alumina. Em sua forma natural há a presença do cátion Na^+ sobre a superfície da argila [10].

Na Figura 3.16 está ilustrada a estrutura cristalina de lamelas da argila montmorilonita, as quais apresentam espessura de aproximadamente 1 nm cada. Cada lamela apresenta de 200 a 600 nm de largura e organizam-se na forma de tactóides (estruturas empilhadas) de 0,1 a 10 μm [40]. O distanciamento entre planos ($d_{(001)}$) da montmorilonita na sua forma natural é da faixa de 11-12 Å [41].

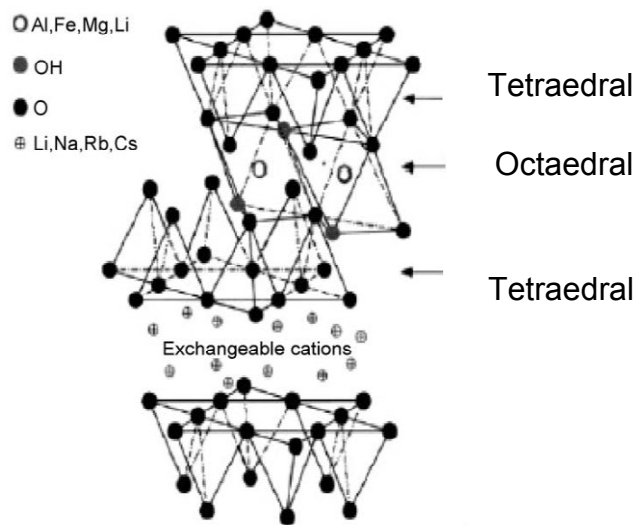


Figura 3.16 Estrutura das lamelas da montmorilonita sódica (MMT sódica). Adaptado de [41].

A montmorilonita é um material muito versátil, pois pode sofrer diferentes tratamentos a fim de sua utilização ser otimizada, de acordo com a matriz empregada na produção de compósitos. Os dois tipos de tratamentos mais comuns empregados nessa argila são a modificação orgânica com um sal de amônio quaternário apolar e a modificação com grupos polares, como o metilmetila e 2-hidroxi-etila. As estruturas desses modificadores são apresentadas na Figura 3.17 [42].

Esses modificadores além de garantir em maior interação dos diversos tipos de montmorilonitas com as possíveis matrizes, fazem com que ocorra o aumento nos espaçamentos basais das argilas, facilitando, assim, a entrada das cadeias poliméricas e a possível intercalação ou esfoliação dessas lamelas. A Figura 3.18 apresenta o mecanismo de aumento do espaçamento basal da montmorilonita, devido à modificação com sal quaternário de amônio [42-43].

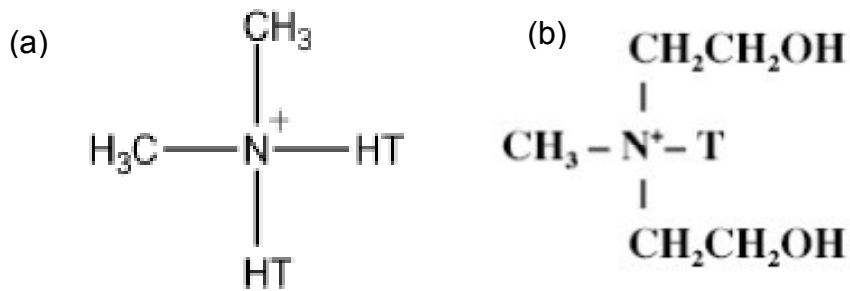


Figura 3.17 Modificadores utilizados na argila montmorilonita: (a) com sal quaternário de amônio e (b) modificador com grupos polares [42]

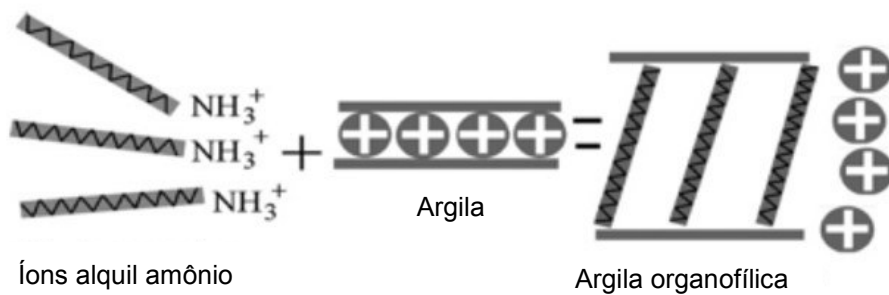


Figura 3.18 Aumento do espaçamento basal da argila devido à modificação da argila montmorilonita com sal quaternário de amônio. Adaptado de [43].

3.6.2 Sepiolita

A sepiolita é um argilomineral com fórmula química $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e é estruturalmente formado por blocos e túneis alternados, que crescem na direção fibrilar (eixo ortogonal ao plano basal) [44]. A estrutura da sepiolita é apresentada na Figura 3.19. Cada bloco estrutural é composto de duas camadas de sílica tetraedrais e uma camada de octaedro central contendo magnésio [45].

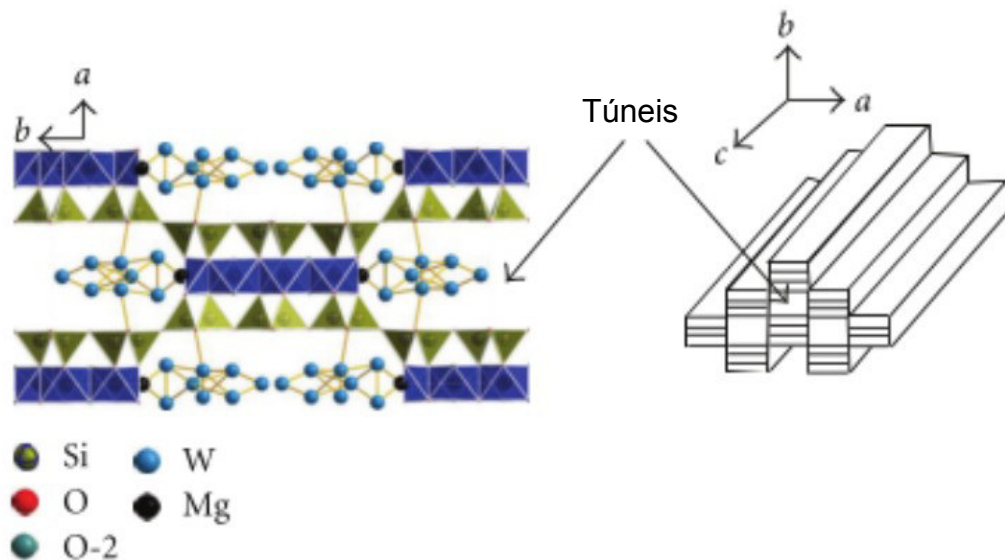


Figura 3.19 Estrutura da Sepiolita. Adaptado de [46].

O fato da sepiolita possuir formato de agulha pode levar a algumas vantagens, como uma maior área superficial e menor área de contato entre as agulhas, quando comparadas a outros argilominerais que possuem formato em camadas. Esse formato que pode favorecer a dispersão da sepiolita em matrizes poliméricas [45-46]. Estudos recentes apontam que a utilização de sepiolita auxilia na estabilização de dispersões aquosas de nanotubos de carbono, impedindo seu reagrupamento [47]. Dessa forma, é possível se obter misturas mais homogêneas e com a possibilidade de percolação elétrica com menores teores de nanotubos de carbono.

3.6.3 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes em nosso planeta e se apresenta como um pó branco de baixa densidade, quando comparado a outros minerais. Existem três estruturas cristalinas para o carbonato de cálcio, calcita, aragonita e vaterita, mas somente a calcita tem importância para a indústria de polímeros, devido à sua maior estabilidade

térmica [48]. Na estrutura da calcita alternam-se camadas de íons de cálcio (Ca^{2+}) e íons carbonato (CO_3^{2-}).

O carbonato de cálcio é amplamente utilizado como carga de enchimento para materiais poliméricos devido ao seu baixo custo tanto em relação as resinas poliméricas como em relação a outras cargas minerais. Além disso, possui também características como atoxidade, ausência de odor e elevada estabilidade térmica até cerca de 650°C [48].

3.7 Nanocompositos de resina epóxi/NTC e cargas minerais

A adição de cargas inorgânicas a matrizes poliméricas tem sido muito utilizada na redução de custos na produção de compósitos, aliada à melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e de barreira [48].

Com relação às propriedades mecânicas Yasmin *et al.* [49] observaram um aumento de cerca 25% no módulo elástico de nanocompósitos de epóxi com 1% em massa de montmorilonita modificada (Cloisite® 30B). Enquanto que, para um teor de 10% em massa, o aumento foi cerca de 80%. Segundo os autores, esses resultados somente foram obtidos devido à forte adesão interfacial entre as partículas de argila e as cadeias poliméricas, aliada à esfoliação da mesma. Uma vez, que lamelas de argilas estejam bem dispersas, essas são capazes de restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e transferir tensões, contribuindo para o reforço dos nanocompósitos. No entanto, a adição da nanoargila reduziu drasticamente a tenacidade da matriz, acarretando na redução da resistência à tração e alongação na fratura desses nanocompósitos [49].

Zhang *et al.* [50] obtiveram resultados semelhantes aos apresentados anteriormente, isto é, a adição de 3% em massa de montmorilonita modificada elevou a resistência à tração dos nanocompósitos epoxídicos em 20,9% (de 41,6 MPa para 50,28 MPa), quando comparado à resina epóxi pura. Vale ressaltar que, segundo Zhang e colaboradores, a montmorilonita modificada organicamente ocasionou um consequente aumento na resistência ao impacto

do nanocompósitos em 87,8% (de 3,94 kJ/mol para 7,40 kJ/mol), indicando que ocorreu a tenacificação do sistema. As propriedades térmicas também sofreram significativas mudanças com a adição da montmorilonita modificada, de modo que a adição de 1% e 5% em massa da montmorilonita modificada ocasionou aumento de cerca de 11 °C e 15 °C na T_g do nanocompósitos, respectivamente. Além do aumento no módulo de armazenamento do nanocompósito com 5% em massa de montmorilonita modificada em 42%, quando comparada ao epóxi puro [50].

As propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de epóxi com montmorilonita 20A modificada (3% em massa) com sal quaternário de amônio foram estudadas por Triantafyllidis *et al.* [51] e foi reportado o decréscimo na resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de armazenamento quando comparados ao epóxi puro.

Estudos de Liu e Grunlan [2] apontam que a utilização de cargas minerais, tais como a montmorilonita, auxiliam a dispersão de nanotubos de carbono na matriz epoxídica. Assim é possível deslocar o limiar de percolação elétrica para menores concentrações de nanotubos de carbono ou, então, elevar a condutividade elétrica do nanocompósito. Vale ressaltar, que existe um limiar no teor de montmorilonita para a qual as propriedades elétricas são maximizadas.

Existem duas possíveis hipóteses para o fato da montmorilonita auxiliar a dispersão dos nanotubos. A primeira é que após a sonicação de alta potência, com a extração de calor, a dispersão da montmorilonita aumenta a viscosidade do sistema e, com isso, inibe a migração e o reagrupamento dos nanotubos de carbono. A segunda hipótese consiste no fato dos nanotubos de carbono possuírem maior afinidade química com a montmorilonita e com isso, pode existir uma maior tendência de nanotubos de carbono ficarem próximos à montmorilonita, gerando caminhos preferenciais para a formação de uma rede percolada.

Na Figura 3.20 é exemplificada a dispersão da montmorilonita e dos nanotubos de carbono na matriz epóxi [2].

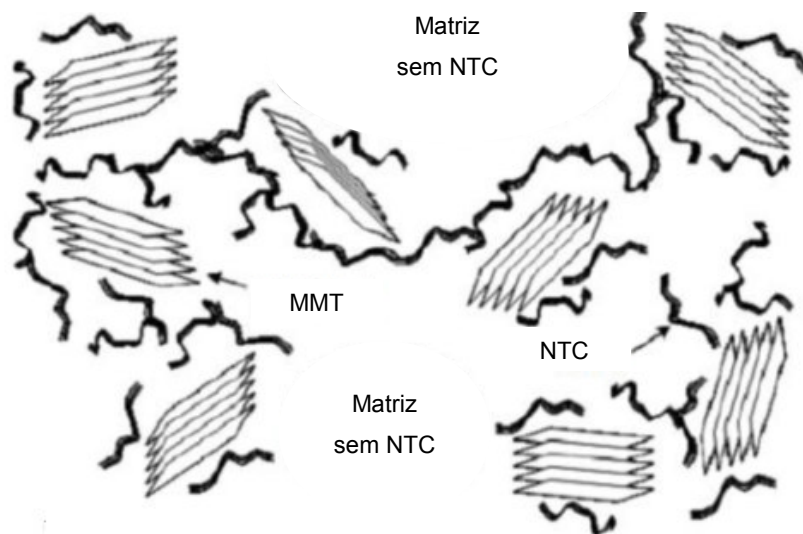


Figura 3.20 Dispersão de NTC e MMT na matriz epóxi. Adaptado de [2].

A sepiolita apresenta morfologia de agulhas e é uma das poucas exceções de argilominerais que não são lamelares, isso confere uma estrutura fibrosa de elevada razão de aspecto e com elevada área superficial. Essas características fazem com que a sepiolita seja capaz de adsorver diferentes tipos de materiais, como cadeias poliméricas e oligômeros, além de estabilizar colóides. Estudos realizados por Ruiz-Hitzky e Fernandes [47], com NTCPM e sepiolita em colóides de poli(álcool vinílico) (PVA), mostraram que a sepiolita é capaz de manter uma mistura homogênea e estável por muito mais tempo, quando comparado ao sistema que possuía apenas nanotubos de carbono, isto é, a sepiolita auxilia na prevenção do reagrupamento dos nanotubos de carbono. No entanto, a sepiolita somente é capaz de estabilizar suspensões se estiver presente em concentrações adequadas, isto é, teores para os quais ocorre a percolação da rede de sepiolita [47]. Segundo os autores [47], com 2 % de sepiolita e 0,4 % NTCPM ocorreu elevação do módulo elástico de 0,6 GPa para 1,1 GPa e resistência à tração de 35 MPa para aproximadamente 43 MPa, quando comparada às composições que possuíam somente com NTCPM.

Franchini *et al.* [52] analisaram as propriedades mecânicas de nanocompósitos de epóxi com diferentes teores de sepiolita e observaram, por meio de análises em DMTA, que a influência da sepiolita só se torna

significativa a elevadas temperaturas, isto é, no platô borrachoso. Os nanocompósitos de epóxi/sepiolita com 1 % em massa de sepiolita apresentaram módulo de armazenamento 15 % maior que o epóxi puro na temperatura de 200 °C. Em um teor de 5 % em massa de sepiolita, o módulo de armazenamento a 200 °C foi o dobro comparado ao epóxi puro.

Estudos realizados com polipropileno (PP) e nanotubos de carbono mostram que a adição de carbonato de cálcio a esse nanocompósito reduz o limiar de percolação elétrica [53]. O carbonato de cálcio reduz o volume disponível para ser ocupado pelos nanotubos de carbono e, assim, a rede percolada se forma com menores teores de nanotubos de carbono.

Por fim, devido ao uso de diferentes cargas minerais neste trabalho, são esperadas diferentes condições de dispersões dessas cargas na matriz de resina epóxi e nos nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais devido às diferentes geometrias das cargas minerais e afinidade química delas com os NTCPM ou a com a matriz epóxi. Quanto melhor a dispersão das cargas minerais pode-se restringir a migração e a aglomeração dos nanotubos de carbono e, com isso, formar caminhos preferenciais para a percolação elétrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Matriz epóxi: A matriz utilizada para a preparação dos nanocompósitos foi uma resina epóxi proveniente do diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), reticulado com um agente endurecedor à base de trietilenotetramina (TETA). O monômero de epóxi tem designação Araldite® LY 1316 e o endurecedor Aradur® HY 1208. Ambos fornecidos pela Huntsman®.

Desaerante: Foram utilizados dois tipos diferentes de desaerantes nas formulações, A560 e A500, ambos são fornecidos pela *BYK Chemicals*. Os desaerantes são compostos de polímeros tensoativos livres de silicone em sua composição, além de nafta de baixo ponto de ebulição, nafta hidrodessulfurada, butilglicolato e 2-butoxietanol.

Montmorilonitas: As montmorilonitas foram fornecidas pela Southern Clay Products Inc e são descritas a seguir:

Montmorilonita sódica com designação Cloisite® Na⁺ com espaçamento basal inicial de 1,17 nm e massa específica de 2,86 g/cm³ [42].

Montmorilonita com modificação de sal quaternário de amônio apolar com designação Cloisite® 20A, com espaçamento basal de 2,32 nm e massa específica de 1,77 g/cm³. A estrutura do modificador utilizado é apresentada na Figura 3.17 (a) [42].

Montmorilonita modificada com sal quaternário de amônio e grupos polares com designação Cloisite®30B, com espaçamento basal de 1,85 nm e massa específica de 1,98 g/cm³. A estrutura do modificador utilizado é apresentada na Figura 3.17 (b) [42].

Sepiolita: A sepiolita utilizada é um silicato hidratado de magnésio natural, fornecido pela Fluka e estruturalmente formada por blocos e túneis alternados que crescem na direção fibrilar. A sepiolita possui massa específica de 2,0-2,3 g/cm³, as partículas elementares possuem largura de 20 - 100 nm e comprimento da ordem 1 - 10 µm [54].

Carbonato de cálcio: O carbonato de cálcio foi fornecido pela YHnano e é um carbonato de cálcio ultrafino, com designação XM 303. O carbonato de cálcio se apresenta como um pó branco, com tamanho de partículas da ordem 70 - 90 nm, com estrutura cúbica e densidade de 2,65 - 2,7 g/cm³ [55].

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM): Neste estudo foram utilizados dois tipos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). O primeiro foi fornecido pela Nanostructured and Amorphous Materials Inc. (Nanoamorphous), com pureza de 95%, diâmetro menor que 8 nm e comprimento dos nanotubos na ordem de 10 - 30 µm.

O segundo tipo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas foi fornecido pela Nanocyl S.A, com pureza de 90%, diâmetro médio 9,5 nm e comprimento dos nanotubos de 1,5 µm. Os nanotubos de carbono da Nanocyl possuem designação NC7000 e ambos os nanotubos de carbono foram obtidos via deposição de vapor de carbono.

4.1.1 Métodos de caracterização das matérias-primas

As matérias-primas foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas:

Análise termogravimétrica (TGA): A estabilidade térmica das cargas minerais foi avaliada por meio de ensaios de TGA. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, à uma taxa de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 750°C, sob atmosfera de N₂.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET): A morfologia dos nanotubos de carbono foi analisada pela observação de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão. As amostras foram preparadas por evaporação de uma suspensão diluída de acetona com nanotubos de carbono sobre grades de cobre revestidas com carbono e posteriormente analisada no microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI, modelo G² F20 HRTEM, com uma voltagem de aceleração de 200 KV.

Picnometria a gás Hélio: As cargas minerais, isto é, carbonato de cálcio, montmorilonita sódica, montmorilonita 20A, montmorilonita 30B, sepiolita e os nanotubos de carbono da Nanocyl S.A e da Nanoamorphous foram caracterizados por picnometria de gás Hélio utilizando um picnomêtro da marca Micromeritics, modelo Accupyo 1330, operado com pressão do gás de 19,5 Psi. O ensaio de picnometria consiste basicamente na pesagem de uma câmara de volume conhecido inicialmente vazia, a seguir, apenas preenchida com o gás utilizado e, por fim, com gás e a amostra na qual se deseja determinar a densidade. A picnometria utilizando gás Hélio é a mais utilizada, pois o Hélio possui pequeno tamanho atômico e por isso penetra facilmente nos poros dos materiais, mesmo que muito pequenos. A densidade é obtida por relações entre as massas da câmara vazia, da câmara preenchida apenas com gás e, a seguir, da câmara com o gás e a amostra.

4.2 Preparação dos nanocompósitos

A metodologia de preparação dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM/cargas minerais foi realizada via polimerização *in situ*. Corpos de prova para a caracterização térmica, mecânica e elétrica foram confeccionados por vazamento em moldes de silicone.

4.2.1 Preparação dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (“Nanoamorphous”)

Para a preparação dos nanocompósitos epóxi/NTCPM Nanoamorphous, inicialmente, foi realizada a dispersão manual dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas no monômero epóxi. A seguir, a dispersão das cargas foi realizada por sonicação, utilizando-se um sonicador, Sonics Vibra-Cell VC 505, com ponteira substituível (630-0220) e potência máxima de 500W. Para esses nanocompósitos nos quais se utilizou os nanotubos de carbono da Nanoamorphous foram estudadas 4 condições de processamento diferentes.

Para a condição P1, foi utilizada uma condição de processamento similar à encontrada na literatura, na qual houve boa dispersão dos nanotubos de carbono e percolação em teores entre 0,1 e 0,4% em massa [23]. Portanto, nessa condição de processamento utilizou-se uma quantidade inicial de 100 g de epóxi, potência de 200 W por 30 min à frequência de 20 kHz (essa condição foi nomeada P1).

A condição de processamento 2 (P2) consistiu em sonicação de alta energia à potência de 200 W, frequência de 20 kHz, durante 1h.

Na condição P3 utilizou-se 50 g de epóxi em contato com o sonicador durante o processo de mistura (metade do original) e os mesmos parâmetros da condição P1, isto é, potência de 200 W por 30 min e frequência de 20 kHz. Para a condição P3* foi seguido o mesmo procedimento anterior da condição P3, mas durante o processo de mistura foi utilizado um banho de gelo, de modo a aumentar a viscosidade da resina durante o processo de mistura. A Tabela 4.1 apresenta as composições estudadas para os nanocompósito epóxi/NTCPM (“Nanoamorphous”)

Após a sonicação de alta energia, foi realizada a ambientação e transferência da mistura para uma vidraria do tipo kitassato. A seguir, a mistura prosseguiu com agitação magnética e se adicionou 0,5% em massa de cada um dos desaerantes. Durante a adição dos desaerantes, se realizou vácuo para se obter uma mistura livre de bolhas. As bolhas agem como concentradores de tensões nos corpos de prova e reduzem substancialmente suas propriedades mecânicas [56]. Por fim, adicionou-se o endurecedor e a mistura foi vertida em moldes de silicone para se obter os corpos de provas para os ensaios mecânicos, elétricos e térmicos. A proporção de endurecedor utilizada foi de 13% em massa e foi seguida conforme instruções do fornecedor.

Após uma semana de cura dos materiais em temperatura ambiente realizou-se um tratamento de pós cura. Esse tratamento consistiu em inserir as amostras em uma estufa por 4h a 80°C. É importante apontar que para esses nanocompósitos foram apenas analisadas as propriedades elétricas.

Na Figura 4.1 são apresentadas todas as etapas realizadas para a produção dos nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/ cargas minerais.

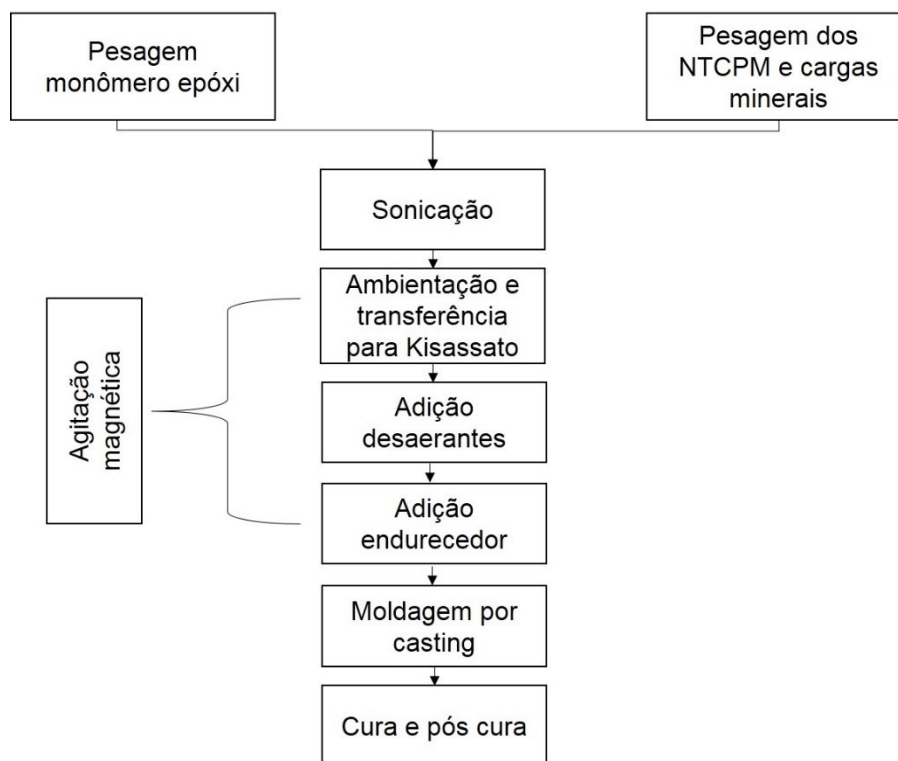


Figura 4.1 Fluxograma da produção de nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais.

Tabela 4.1 Composições estudadas para os nanocompósitos de epóxi/ NTCPM (“nanoamorphous”)

Condições de processamento/ % NTCPM	0% NTCPM	0,1% NTCPM	0,3% NTCPM	0,5% NTCPM
P1	X	X	X	
P2		X	X	
P3				X
P3*				X

4.2.2 Preparação dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM (Nanocyl)/cargas minerais

Para a preparação dos nanocompósitos epóxi/NTCPM(Nanocyl)/cargas minerais foram utilizados dois procedimentos diferentes. No primeiro, foi realizada a dispersão manual dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas e cargas minerais no monômero epóxi. A seguir, a dispersão foi realizada por sonicação de alta energia, a fim de melhorar a dispersão das cargas. Nessa condição de processamento, utilizou-se uma quantidade inicial de 100 g de epóxi, potência de 200 W por 30 min, frequência de sonicação de 20 kHz, baseando-se nos resultados obtidos por Sene [23].

Após a sonicação de alta energia, foi realizada a ambientação e transferência da mistura para uma vidraria do tipo kitassato. A seguir, a mistura prosseguiu com agitação magnética e se adicionou 0,5% em massa de cada um dos desaerantes. Durante a adição dos desaerantes, fez-se vácuo para se obter uma mistura livre de bolhas. Por fim, adicionou-se o endurecedor e a mistura foi vertida em moldes de silicone para se obter os corpos de prova para os ensaios mecânicos, elétricos e térmicos. A proporção de endurecedor utilizada foi de 13% em massa e foi seguida conforme instruções do fornecedor.

Após uma semana de cura dos materiais em temperatura ambiente realizou-se um tratamento de pós cura em estufa (80 °C por 4h). Sob essas condições, resultados de DSC comprovaram que após esse tratamento não houve cura residual e por isso os ensaios mecânicos, elétricos e térmicos foram realizados somente em corpos de prova com tratamento de pós cura. A Figura 4.1 apresenta sucintamente as etapas realizadas para o processamento desses nanocompósitos.

O segundo procedimento utilizado para a preparação do nanocompósito epóxi/NTCPM(Nanocyl)/cargas minerais foi realizado em duas etapas. Inicialmente, os nanotubos de carbono da Nanocyl foram dispersos manualmente em epóxi e, a seguir, em uma calandra. O protocolo de dispersão utilizado na calandra é apresentado na Tabela 4.2 e por ele pode-se notar que

o composto epóxi/NTCPM, inicialmente disperso manualmente, foi submetido a 7 ciclos de processamento na calandra e foram utilizadas diversas aberturas entre os rolos. A abertura 1 corresponde à distância entre os rolos, nos quais ocorre alimentação do material, enquanto que a abertura 2 consiste na distância entre os rolos que conduzem o material para ser coletado (Vide Figura 3.12). A velocidade dos rolos foi mantida constante em 300 rpm.

Inicialmente, utilizou-se aberturas relativamente grandes entre os rolos, a seguir estas foram reduzidas gradativamente até 13 μ m na abertura 1 e 5 μ m na abertura 2. Após os 7 ciclos, o material foi coletado em um vidro kitassato.

A dispersão das cargas minerais em epóxi ocorreu paralelamente ao processo de calandragem. Inicialmente as cargas minerais foram misturadas manualmente na resina epóxi num becker. A seguir, essas dispersas usando um dispersor de alta velocidade por 1h a 2000 rpm. O dispersor consiste basicamente numa haste metálica com uma lâmina em sua extremidade, girando em elevada velocidade.

Após a dispersão das cargas minerais, estas foram misturadas ao composto de epóxi/NTCPM no kitassato. A seguir, a mistura prosseguiu com agitação magnética e se adicionou 0,5% em massa de cada um dos desaerantes. Durante a adição dos desaerantes, se realizou vácuo e adicionou-se o endurecedor (13% em massa) e a mistura foi vertida em moldes de silicone para se obter os corpos de prova para os ensaios elétricos. Após uma semana de cura dos materiais em temperatura ambiente realizou-se um tratamento de pós cura.

Vale ressaltar que os nanocompósitos nos quais se utilizou a calandragem como método de dispersão foram produzidos durante a Bolsa Estágio de Pesquisa no exterior (BEPE/FAPESP) nas dependências da Universidade Técnica de Hamburg (TUHH), no departamento de processamento de polímeros. A TUHH foi escolhida para a realização do BEPE devido a grande relevância científica na área de nanocompósitos de epóxi e nanotubos de carbono.

Tabela 4.2 Condições de processamento na calandra.

Ciclo	Abertura 1 (μm)	Abertura 2 (μm)
1	120	40
2	40	13
3-7	13	5

As formulações dos nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM(nanocyl)/cargas minerais foram realizadas de forma a se estudar de maneira individual a contribuição de cada carga mineral nas propriedades elétricas, mecânicas e térmicas dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM. Para isso, foram necessárias no mínimo cinco tipos de formulações.

A primeira formulação constituída apenas do monômero epóxi e endurecedor serviu como referência para determinar a influência dos nanotubos de carbono nas propriedades dos materiais desenvolvidos. O segundo conjunto de formulações é composto do monômero epóxi, endurecedor e por nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Com essas formulações é possível compreender o efeito da adição das diferentes nanocargas minerais, e a partir desta formulação se determinou o limiar de percolação elétrica dos NTCPM na matriz epóxi.

Além disso, neste trabalho foram utilizados dois tipos de nanotubos de carbono. Porém, devido a baixa condutividade elétrica alcançada pelos NTCPM fornecidos pela Nanoamorphous, somente os nanotubos de carbono da Nanocyl foram utilizados para a produção de nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais.

Os teores de NTCPM fornecidos pela Nanocyl utilizados na produção de nanocompósitos foram de 0,05%, 0,1%, 0,2% e 0,30%, em massa, para os nanocompósitos processados via sonicação de alta energia enquanto que para os processados via calandragem apenas 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono foram analisados. Em ambos os casos, o teor das cargas minerais foi fixado em 1,0% em massa. Escolheu-se esses valores a partir de experimentos anteriores relatados na literatura nos quais, estima-se a percolação elétrica dos NTCPM em torno de 0,1-0,4% [23]. Vale ressaltar que,

para as formulações com 0,2% e 0,3% em massa de nanotubos de carbono, somente foram estudadas propriedades elétricas e que para as formulações constituídas apenas de epóxi e cargas minerais não foram analisadas as propriedades elétricas, uma vez que nenhuma das cargas minerais estudadas apresenta características condutivas.

As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as formulações estudadas para os nanocompósitos nos quais se utilizou nanotubos de carbono da Nanocyl

Tabela 4.3 Formulações estudadas dos nanocompósitos processados via sonicação de alta energia com NTCPM da Nanocyl

Formulações	0%	0,05%	0,1%	0,2%	0,3%
	NTCPM	NTCPM	NTCPM	NTCPM	NTCPM
0%	Epóxi	C1	C2	C3	C4
1%CaCO₃	1%C	C1C	C2C		
1% MMT Na⁺	1% Na ⁺	C1M	C2M		
1% MMT 20A	1% 20A	C1 20A	C2 20A		
1% MMT 30B	1% 30B	C1 30B	C2 30B		
1% Sepiolita	1% S	C1S	C2S		

Tabela 4.4 Formulações estudadas dos nanocompósitos processados via calandragem com NTCPM da Nanocyl

Formulações	0% NTCPM	0,05% NTCPM	0,1% NTCPM
0%	Epóxi	C1*	C2*
1%CaCO₃		C1C*	C2C*
1% MMT Na⁺		C1M*	C2M*
1% Sepiolita		C1S*	C2S*

4.2.3 Caracterização dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais

Os nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais foram caracterizados por meio das seguintes técnicas:

Espectroscopia de Impedância: A espectroscopia de impedância foi utilizada para avaliar as propriedades dielétricas dos nanocompósitos híbridos produzidos neste trabalho. Com essa análise se obtém valores de condutividade elétrica (σ), em S/m, e de constante dielétrica (ϵ). Ambos os valores podem ser determinados a partir do valor de impedância de cada amostra, em relação a uma determinada voltagem, frequência, espessura de amostra e área recoberta com tinta prata. As amostras utilizadas foram polidas e a área recoberta com tinta prata foi de 78 mm² e as espessuras das amostras variaram de 1,5-2,0 mm. O equipamento utilizado foi um Solartron modelo 1260A, com interface dielétrica modelo 1296. A faixa de frequências utilizada foi de 1 Hz até 10⁶ Hz, amplitude de voltagem de 1V e os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) / DEMa/UFSCar.

Morfologia dos nanocompósitos: A morfologia dos nanotubos de carbono foi analisada pela observação de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão e microscópio eletrônico de varredura no modo transmissão. As amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas, ou seja cortadas em secções ultrafinas de 50 nm de espessura. Para isso, foi utilizado um micrótomo tipo Riechert-Jung modelo Ultracut E, com faca de diamante. As temperaturas da faca e das amostras foram mantidas em -50°C. Após isso, as amostras imersas em uma solução DMSO:água (3:2) foram coletadas em “grids” ou telas de cobre e analisadas em: (i) microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de 120kV e (ii) microscópio eletrônico de varredura operado no modo transmissão LEO, modelo Gemini 1530, a uma voltagem de 15kV.

Caracterização das propriedades térmicas dos nanocompósitos: Os nanocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA).

A técnica de DSC foi utilizada para avaliar a transição vítrea (T_g) da matriz epóxi e sua variação com a adição de NTCPM, e a adição simultânea de NTCPM e as diferentes cargas minerais. Pelo ensaio de DSC também é possível identificar se existe ou não cura residual nas amostras. Para as análises, se utilizou um equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 mL/min. As amostras foram inicialmente aquecidas de 30 °C até 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O valor da T_g das amostras foi obtido no primeiro ciclo de aquecimento.

A técnica de DSC foi também utilizada para a determinação da energia de ativação (E_a) para a cura da resina epóxi e dos nanocompósitos. O ensaio consiste basicamente na cura desses materiais sob diferentes taxas de aquecimento e a determinação dos picos exotérmicos nos quais a taxa de reação é máxima. O ensaio foi realizado de 0 °C até 200 °C, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 mL/min, e utilizando-se 3 taxas de aquecimento diferentes, 5 °C/min, 10 °C/min e 20 °C/min. Maiores detalhes a respeito das equações e composições são apresentados na seção 5.2.2.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada por meio de ensaios de TGA. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, à uma taxa de 20 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 750 °C, sob atmosfera de N_2 .

Análise Dinâmico-Mecânica (DMA): A análise dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento de DMA da TA instruments, modelo Q800. O equipamento DMA foi operado no modo flexão em três pontos (“Dual cantilever”), a frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 °C/min e intervalo de temperatura de 0 °C até 150 °C. Para a análise foram utilizados corpos moldados em moldes de silicone com dimensões de 3,2 mm X 12,6mm X 17,8 mm.

Essa técnica de caracterização foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos. Além disso, esta técnica ainda permite avaliar, separadamente, o comportamento elástico (módulo de armazenamento, E') e comportamento viscoso (módulo de perda, E'') dos materiais.

Caracterização mecânica: A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de flexão em 3 pontos, onde se analisou a influência da adição dos NTCPM e das cargas minerais nas propriedades dos nanocompósitos.

Para a análise de flexão em 3 pontos, utilizou-se uma máquina de ensaios universal Instron, modelo 5569, com célula de carga de 50 kN e de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D790-10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo referente aos resultados e discussão aborda inicialmente os resultados referentes à caracterização das matérias-primas e, a seguir a, caracterização dos nanocompósitos.

5.1 Caracterização das matérias-primas

A caracterização das matérias-primas consistiu em análise morfológica via microscopia eletrônica de transmissão para os nanotubos de carbono, picnometria a gás Hélio e análise termogravimétrica para os nanotubos de carbono e cargas minerais.

5.1.1 Análise termogravimétrica dos NTCPM e das cargas minerais

Nas Figuras de 5.1 a 5.5 são apresentadas as análises termogravimétricas das cargas minerais utilizadas neste trabalho. A Figura 5.1 apresenta a curva de variação de massa e a derivada da variação de massa *versus* a temperatura do carbonato de cálcio sendo. Na análise termogravimétrica do carbonato de cálcio pode-se destacar duas variações de massa significativas, a primeira que ocorre da temperatura ambiente até 437°C e outra que ocorre de 437 °C até 750 °C. A primeira variação de massa foi de 3,74% e pode ser atribuída a evaporação de impurezas contidas no carbonato de cálcio, como água adsorvida ou substâncias orgânicas presentes em sua composição. É importante destacar que, segundo o fornecedor, a pureza do carbonato de cálcio é superior a 95% [55]. A segunda variação de massa que ocorre entre as temperaturas de 437 °C até 750 °C foi de 41,46% e é decorrente da decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio e dióxido de carbono. A reação de decomposição do carbonato de cálcio gera uma variação de massa de 44% referente ao dióxido de carbono [57], que é

evaporado do material. Neste trabalho foi obtido um valor de variação de massa entre temperatura ambiente e 750 °C de 45,20%, que é um valor levemente superior aos 44% calculado teoricamente [57]. Essa pequena variação pode ser devido a alguma impureza residual no material.

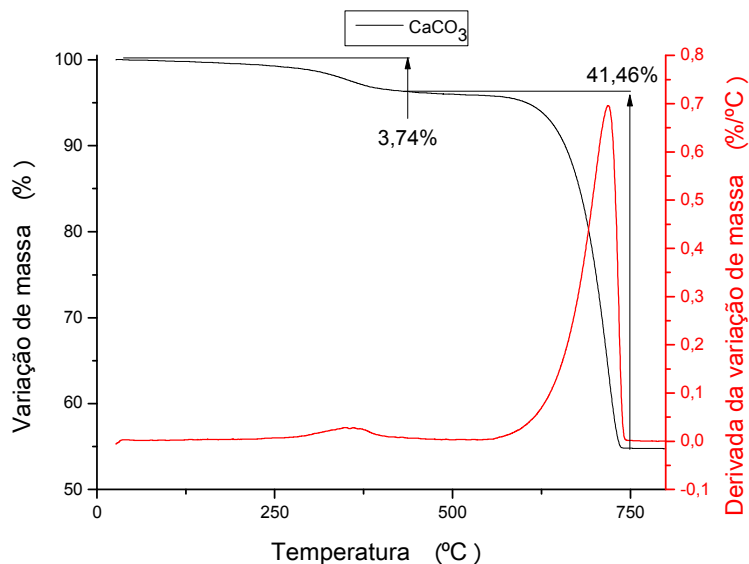


Figura 5.1 Análise termogravimétrica do carbonato de cálcio.

Na Figura 5.2 é apresentada a análise termogravimétrica da montmorilonita sódica. Na curva de variação de massa pode-se identificar duas variações de massas significativas, da temperatura ambiente até em torno de 110 °C e de 110 °C até 750 °C. A primeira é decorrente da água adsorvida entre os cristalitos e camadas de silício e corresponde a uma variação de cerca de 11,15%, enquanto que a segunda variação é devido à desidroxilação da montmorilonita e correspondente a 5,71%, de modo que a variação de massa total foi de 16,86% [58].

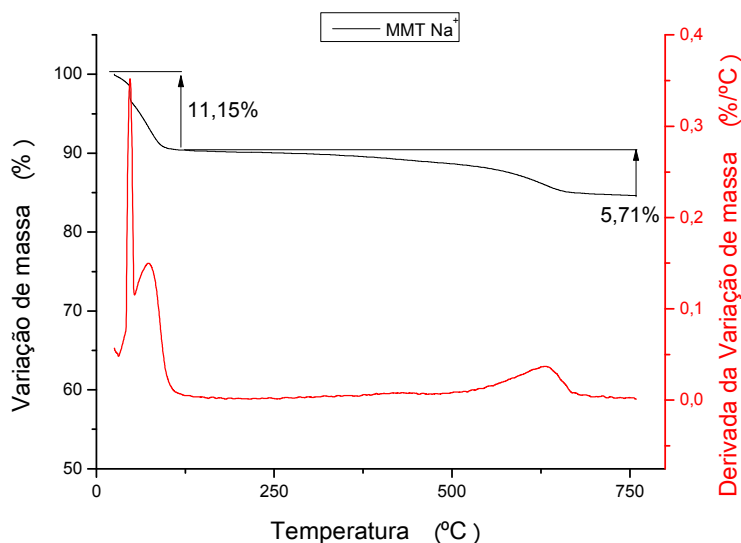


Figura 5.2 Análise termogravimétrica da montmorilonita sódica.

A Figura 5.3 apresenta a análise termogravimétrica da montmorilonita 20A. Pode-se notar que, essa argila apresenta comportamento análogo ao da montmorilonita sódica, isto é, uma variação de massa de 0,86% entre a temperatura ambiente e 100 °C, que é decorrente da água adsorvida entre os cristalitos da argila. De 100 °C até 750 °C ocorre uma variação de massa significativamente maior de 37,36%, que pode ser descrita como variações associadas à evaporação/decomposição de substâncias orgânicas, como o modificador entre as temperaturas 250 °C e 500 °C e a seguir nas temperaturas 500 °C até 750 °C a desidroxilação da argila [58]. A variação de massa dessa argila da temperatura ambiente até 750 °C foi de 38,22% e está de acordo com os dados reportados, isto é, variação de massa de 38% [42].

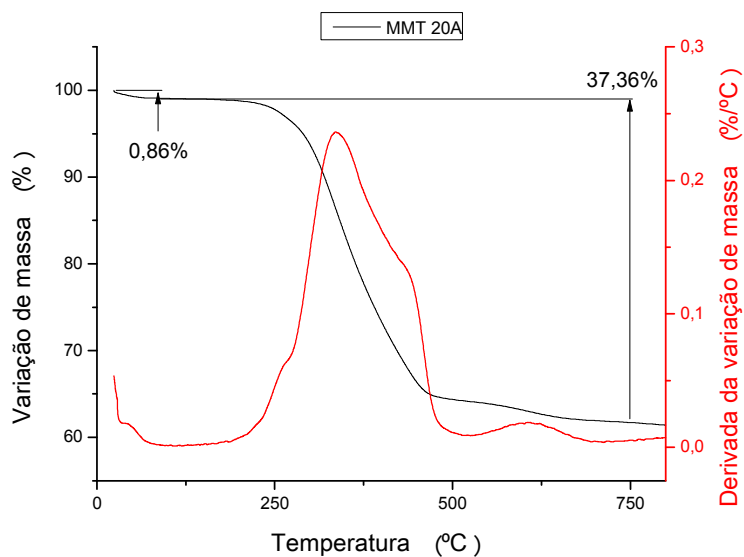


Figura 5.3 Análise termogravimétrica da montmorilonita 20A.

A Figura 5.4 apresenta a análise termogravimétrica da montmorilonita 30B. Da temperatura ambiente até 100 °C ocorre uma variação de massa de 0,38%, devido à evaporação de água adsorvida nos cristalitos da argila. De 100 °C até 750 °C ocorre uma variação de massa de 29,06% que é decorrente da evaporação de volatéis orgânicos que ocorrem entre a faixa de temperaturas de 150 °C – 500 °C e a seguir de 500 °C até 750 °C, onde ocorre a deshidroxilação da argila. A variação de massa que ocorre na etapa de 150 – 500 °C é devido a decomposição da parte orgânica da molécula modificadora da argila [59]. A variação total de massa da temperatura ambiente até 750 °C foi de 29,44% e está de acordo com o reportado pelo fabricante, isto é, variação de massa de 30% [42].

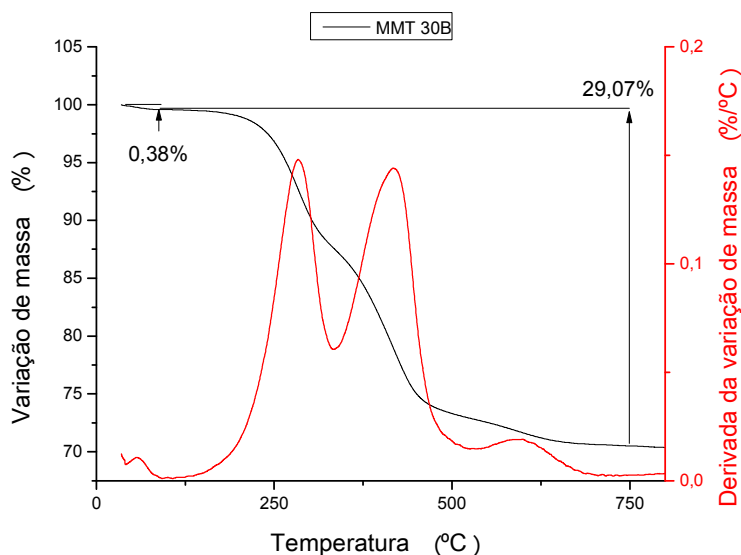


Figura 5.4 Análise termogravimétrica da montmorilonita 30B.

Por fim, a Figura 5.5 apresenta a análise termogravimétrica da sepiolita. Segundo Singha e Thomas [60], apesar da sepiolita apresentar diversos picos de variação de massa, exemplificados pela derivada da variação de massa, essas variações sucessivas de massa são decorrentes apenas da desidratação da sepiolita. Da temperatura ambiente até 100°C foi observada uma variação de massa de 8,4%, de 100 °C até 350°C uma variação de massa de 2,75% e, por fim, de 275 °C até 750 °C outra variação de massa de 4,3%. O total de variação de massa observado da temperatura ambiente até 750 °C foi de 15,45%, sendo um pouco inferior aos 17,2% reportados [59].

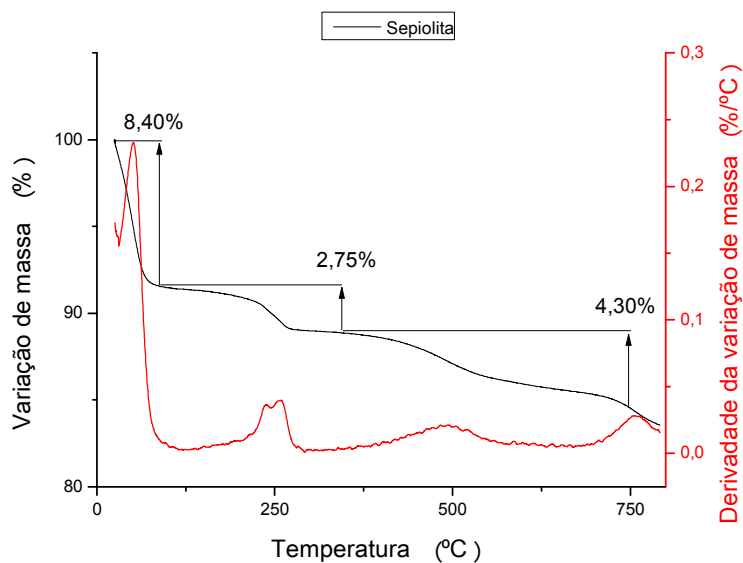


Figura 5.5 Análise termogravimétrica da sepiolita.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das análises termogravimétrica das cargas minerais. Nota-se que o carbonato de cálcio possui maior resistência térmica quando comparado às demais cargas minerais estudadas. Uma vez que o início de decomposição térmica irreversível ocorre em temperaturas superiores (perto de 700 °C). Com relação às montmorilonitas, a modificação em sua estrutura compromete sua resistência à temperatura, de modo que elas ocorrem em temperaturas menores que à da montmorilonita sódica e sua variação de massa é maior, devido aos modificadores orgânicos que possuem menor resistência térmica que a própria argila e são facilmente decompostos/evaporados.

Com relação à sepiolita, ocorrem desidratações em temperaturas mais baixas (cerca de 235 °C) e sua temperatura de início de decomposição é a menor de todas. No entanto, como sua perda de massa é apenas devida à retirada de água, é o material que apresenta a menor variação de massa da temperatura ambiente até 750 °C.

Tabela 5.1 Resultados da análise termogravimétrica das cargas minerais.

Cargas minerais	Temperatura de início de decomposição (°C)	Variação massa @ 750°C (%)
CaCO₃	674,3	45,20
MMT Na⁺	555,6	16,86
MMT 20A	283,7	38,22
MMT 30B	237,5	29,44
Sepiolita	235,2	15,45

5.1.2 Análise de microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono

Na Figuras 5.6 e 5.7 são apresentadas as micrografias obtidas por MET dos nanotubos de carbono fornecidos pela Nanocyl e pela Nanoamorphous, respectivamente. Pode-se observar que, para ambos os nanotubos de carbono, há um elevado grau de emaranhamento. Observa-se ainda que, os nanotubos de carbono fornecidos pela Nanoamorphous possuem um menor diâmetro quando comparados aos nanotubos de carbono fornecidos pela Nanocyl, e que em ambos os casos os nanotubos de carbono estão de acordo com o especificado pelos fornecedores.

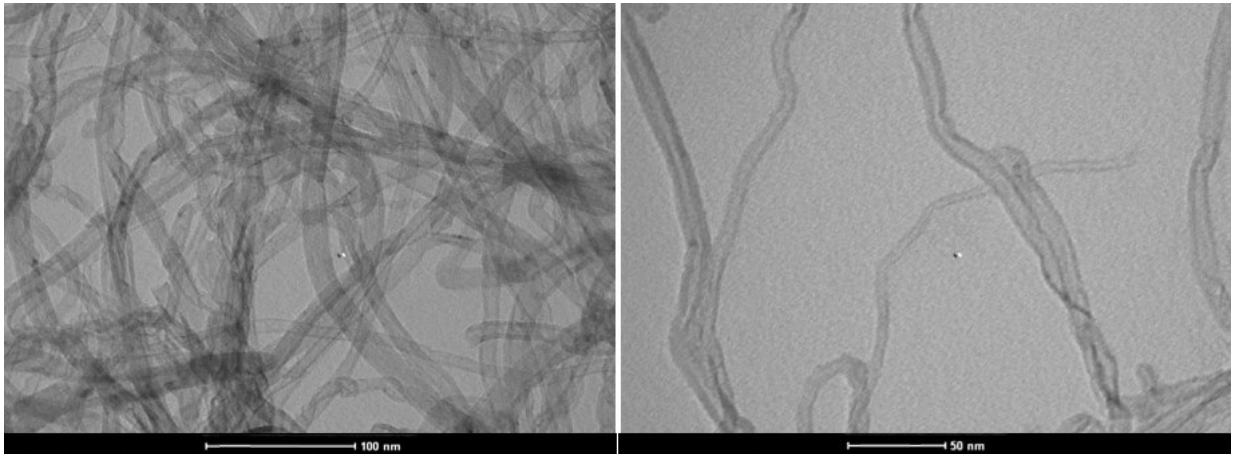


Figura 5.6 Micrografias obtidas por MET dos nanotubos de carbono (Nanocyl).

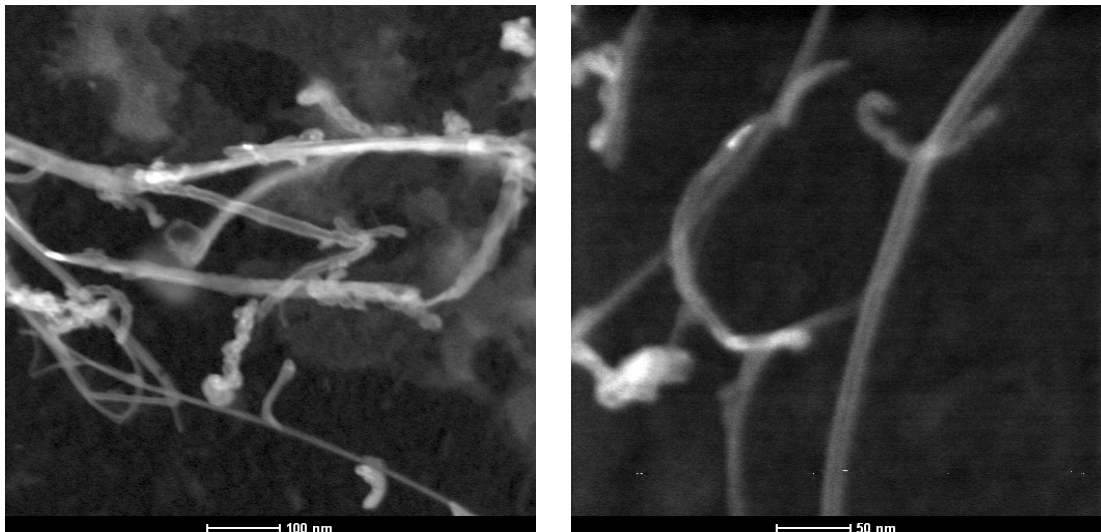


Figura 5.7 Micrografias obtidas por MET dos nanotubos de carbono (Nanoamorphous).

5.1.3 Análise da densidade por meio de picnometria a gás de Hélio

Na Tabela 5.2 são apresentadas as massas específicas das cargas minerais e dos nanotubos de carbono. As massas específicas foram obtidas via picnometria a gás hélio e a partir dos resultados apresentados é possível notar que as cargas minerais possuem valores de massas específicas entre 1,7-2,6 g/cm³, enquanto que os nanotubos de carbono da Nanocyl de

aproximadamente 2,72 g/cm³ e os nanotubos de carbono da Nanoamorphous apresentaram massa específica da ordem de 2,34 g/cm³. Na Tabela 5.2 também apresenta uma correlação entre as massas específicas e seus volumes para o valor de 1 grama. Essa correlação entre massa/volume indica que para um teor fixo de 1% em massa de cargas minerais, as cargas minerais que apresentam maior proporção volume/massa são as que estão presentes em maior volume na matriz.

Tabela 5.2 Densidades dos materiais obtidos via picnometria a gás Hélio.

Materiais/ massas específicas	Massas específicas (g/cm³)	Proporção Volume /Massa
Carbonato de cálcio	2,6420 ± 0,0004	0,38
Montmorilonita (MMT) Na⁺	2,672 ± 0,004	0,37
Montmorilonita (MMT) 20A	1,705 ± 0,001	0,58
Montmorilonita (MMT) 30B	2,016 ± 0,002	0,49
Sepiolita	2,532 ± 0,005	0,40
Nanotubos de carbono (Nanocyl)	2,72 ± 0,03	0,37
Nanotubos de carbono (Nanoamorphous)	2,33 ± 0,03	0,42

5.2 Caracterização dos nanocompósitos híbridos epóxi/NTCPM/cargas minerais

A caracterização dos nanocompósitos se dividiu em dois grupos. Inicialmente, analisou-se o comportamento elétrico dos nanocompósitos epóxi/NTCPM com os nanotubos de carbono da Nanoamorphous sob diferentes formas de processamento. A seguir, não havendo variação significativa das propriedades elétricas dessas amostras, optou-se por utilizar os nanotubos de carbono fornecidos pela Nanocyl, os quais conferiram maior

condutividade elétrica nos nanocompósitos. Assim, as caracterizações mecânica, térmica e da microestrutura foram realizadas somente para estes nanocompósitos.

5.2.1 Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM

5.2.1.1 Nanocompósitos epóxi/NTCPM fornecidos pela Nanoamorphous

Para o caso dos nanotubos de carbono da Nanoamorphous foram utilizadas diversas condições de processamento e analisadas as propriedades elétricas para teores de 0,1%-0,5% em massa de nanotubos de carbono. Na condição P1, utilizou-se uma quantidade inicial de 100 g de epóxi, potência de 200 W por 30 min, na frequência de 20 kHz (essa condição foi nomeada P1).

Na Figura 5.8 são apresentadas as condutividades elétricas dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM utilizando-se a condição de processamento P1 e analisando-se 2 teores diferentes de nanotubos de carbono, isto é, 0,1% e 0,3% em massa de nanotubos de carbono.

Analisando-se a Figura 5.8, nota-se que mesmo a adição de 0,3% em massa de nanotubos de carbono não alterou de forma significativa a condutividade elétrica dos nanocompósitos, de modo que em grande faixa de frequências, os nanocompósitos se comportam de forma idêntica à resina epóxi pura. A resina epóxi pura apresenta baixa condutividade elétrica em baixas frequências (faixa de 1 Hz até 1000Hz) e esta cresce praticamente linearmente com o aumento da frequência. Esse comportamento é característico de meios dielétricos que apresentam relaxações dipolares [55, 60-61].

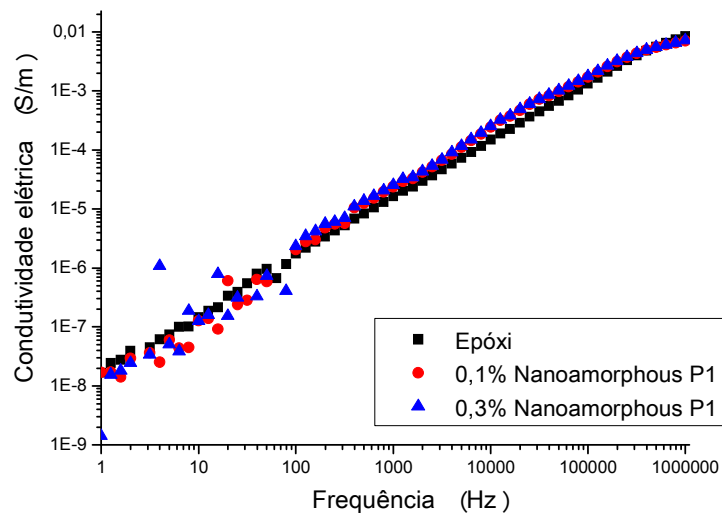


Figura 5.8 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P1.

Não ocorrendo modificações significativas na condutividade elétrica das com amostras com 0,1% e 0,3% de nanotubos de carbono, optou-se então em modificar o processamento, utilizando a mesma potência da condição anterior, mas, no entanto, duplicando-se o tempo de aplicação dessa potência, buscando fornecer mais energia ao sistema e, dessa forma, obter melhor homogeneização. Portanto, a condição de processamento 2 (P2) consistiu em sonicação de alta energia a uma potência de 200 W, frequência de 20 kHz, durante 1h. Os dados de condutividade elétrica para as amostras dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM obtidos na condição 2 e com diferentes teores de nanotubos de carbono estão apresentados na Figura 5.9. Nota-se, novamente, que não ocorreu modificação significativa na condutividade elétrica dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM, mesmo para teores de 0,3% em massa de nanotubos de carbono.

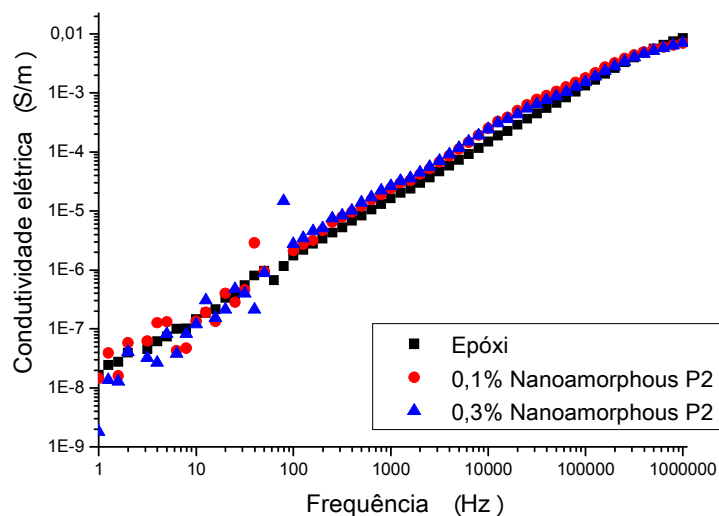


Figura 5.9 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P2.

Por fim, mais duas condições de processamento foram testadas para os nanocompósitos de epóxi/NTCPM, utilizando-se os nanotubos de carbono da Nanoamorphous. A fim de se melhorar a dispersão dos nanotubos de carbono optou-se por reduzir a quantidade de material em contato com a ponta do sonicador para aumentar a área de atuação da ponteira do sonicador na mistura e assim melhorar o processo de dispersão dos nanotubos de carbono. Na condição P3 utilizou-se 50 g de epóxi em contato com o sonicador durante o processo de mistura (metade do original) e os mesmos parâmetros da condição P1, isto é, potência de 200 W por 30 min e frequência de 20 kHz. Para a condição P3* foi seguido o mesmo procedimento anterior da condição P3, mas durante o processo de mistura se utilizou um banho de gelo, de modo a aumentar a viscosidade da resina durante o processo de mistura. Vale ressaltar que, para essas condições finais somente se utilizou teor elevados, isto é, 0,5% em massa de nanotubos de carbono.

Os dados de condutividade elétrica referentes aos nanocompósitos obtidos na condição P3 e P3* estão apresentados na Figura 5.10. Nessa Figura observa-se que, para os teores de 0,5% em massa de nanotubos e sob

diferentes condições de processamento, não houve qualquer modificação na condutividade elétrica do nanocompósitos.

De modo a ampliar o espectro de investigação das propriedades elétricas dos nanocompósitos de epóxi, foram realizados testes utilizando-se a condição de processamento P1 em conjunto com o outro tipo de nanotubo de carbono, a fim de verificar se ocorreriam modificações nas propriedades elétricas.

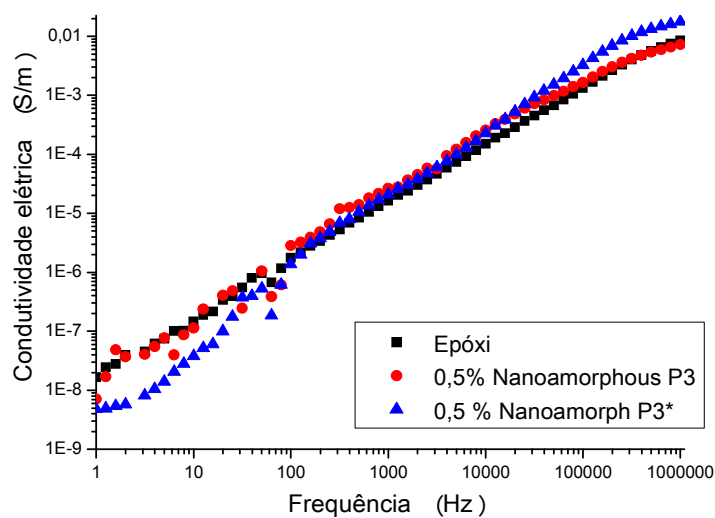


Figura 5.10 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanoamorphous) na condição P3 e P3*.

5.2.1.2 Nanocompósito epóxi/NTCPM fornecidos pela Nanocyl

5.2.1.2.1 Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/cargas minerais processados via sonicação de alta energia

Para a preparação dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM com nanotubos de carbono fornecidos pela Nanocyl inicialmente utilizou-se valores de 0,3% em massa de nanotubos de carbono e, notando-se a elevada condutividade elétrica, reduziu-se gradativamente os teores dos nanotubos de

carbono adicionados para 0,2%, 0,1% e 0,05%, em massa. De modo que os nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais foram produzidos somente com os teores de 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono.

As composições estudadas nesta seção são apresentadas na Tabela 4.3 e todos os nanocompósitos foram produzidos via sonicação de alta energia com potência de 200 W por 30 min e frequência de 20 kHz, como descrito na seção 4.2.2.

Na Figura 5.11 são apresentadas as condutividades elétricas dos nanocompósitos epóxi/NTCPM na frequência de 1Hz. Observa-se, inicialmente, que existe uma enorme diferença na condutividade elétrica para as amostras de resina epóxi e dos nanocompósitos com diferentes teores de nanotubos de carbono. Este aumento na condutividade elétrica é de duas ordens de grandeza para uma adição de 0,05% em massa de nanotubos de carbono na matriz epoxídica. Essa elevação somente ocorreu pois os nanotubos de carbono começam a se conectar mutuamente dando início à percolação elétrica. Nesta Figura também é possível notar que adições superiores a 0,05% em massa de nanotubos de carbono fazem com que a condutividade elétrica continue a se elevar, obtendo-se para o teor de 0,3% em massa de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica de $1,29 \times 10^{-2}$ S/m, isto é, aproximadamente 6 ordens de grandeza superior à resina epóxi pura.

Pela análise das propriedades elétricas apresentadas na Figura 5.11 é possível inferir que o limiar de percolação elétrica está situado entre 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono, uma vez que nesses teores houve aumentos na condutividade elétrica de 2 e 4 ordens de grandeza, respectivamente.

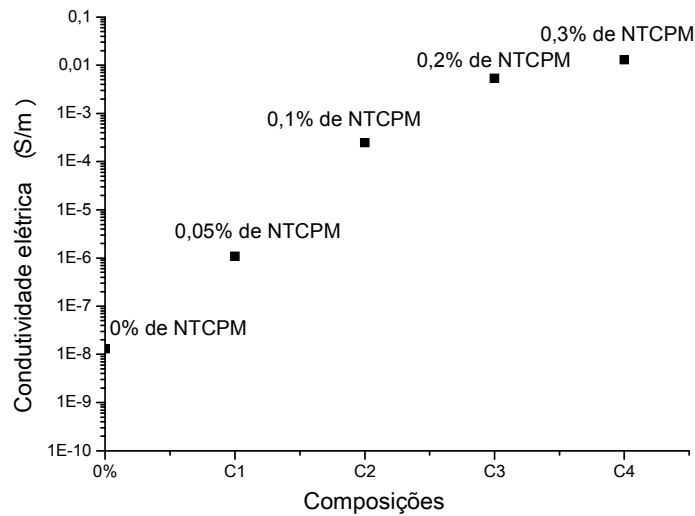


Figura 5.11 Condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM (Nanocyl), na frequência de 1Hz.

A Equação 5.1 é chamada de Equação de lei das potências e relaciona a condutividade elétrica do compósito (σ_m), com a condutividade elétrica da carga (σ_h), a fração volumétrica da carga (θ) e a fração volumétrica crítica para a percolação elétrica dessa carga na matriz (θ_c). É importante ressaltar que, os nanocompósitos foram produzidos utilizando-se proporções mássicas de nanotubos de carbono e cargas minerais, enquanto que a Equação 5.1 requer as frações volumétricas das cargas condutivas. Para isso deve se utilizar os valores de massas específicas obtidas via picnometria a gás Hélio da Tabela 5.2 e, conseqüentemente, transformar as frações mássicas em volumétricas. O expoente t é chamado de expoente crítico e seu valor determina se a dispersão dos nanotubos de carbono ocorre de forma bidimensional ou tridimensional [62].

$$\sigma_m = \sigma_h (\theta - \theta_c)^t \quad (5.1)$$

A Tabela 5.3 apresenta os dados de condutividade elétrica dos nanocompósitos de epóxi/NTCPM com diferentes teores de nanotubos de

carbono e a correlação entre frações mássica e volumétrica dos nanotubos de carbono nos nanocompósitos.

Utilizando-se os valores apresentados pela Tabela 5.2 e definindo-se a condutividade elétrica dos nanotubos de carbono como 1×10^4 S/m [63] pode-se calcular θ_c e t da Equação 5.1. Os valores obtidos foram $t \sim 2$ e $\theta_c \sim 1,7 \times 10^{-2}$ em volume.

O valor obtido para o limite de percolação elétrica, isto é, θ_c , é aproximadamente o valor de fração volumétrica correspondente a um teor de 0,04% em massa, indicando que essa composição se encontra na região de concentração necessária de nanotubos de carbono para a percolação elétrica dessa matriz.

Tabela 5.3 Condutividade elétrica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM e correlação entre frações mássica e volumétrica dos nanotubos de carbono.

Composições	Condutividade elétrica do nanocompósito @ 1 Hz (S/m)	Fração Volumétrica da carga (v/v)
Epóxi	$1,30 \times 10^{-8}$	
C1 (0,05% em massa)	$1,07 \times 10^{-6}$	$2,21 \times 10^{-2}$
C2 (0,1% em massa)	$2,43 \times 10^{-4}$	$4,41 \times 10^{-2}$
C3 (0,2% em massa)	$5,30 \times 10^{-3}$	$8,83 \times 10^{-2}$
C4 (0,3% em massa)	$1,29 \times 10^{-2}$	$13,26 \times 10^{-2}$

Os valores obtidos na literatura para θ_c em matriz epóxi variam de 0,0025% até 1% em massa de nanotubos de carbono [2,36-39,64], de modo que 0,04% em massa é um valor muito próximo do limite inferior reportado pela análise da literatura. O volume crítico para percolação elétrica é dependente de uma série de fatores que envolvem a técnica utilizada para a dispersão dos nanotubos de carbono no nanocompósito. Dentre esses fatores, incluem: o tipo de matriz, o grau de dispersão dos nanotubos de carbono na matriz, razão de aspecto e a condutividade intrínseca [21]. Com relação ao expoente crítico t , o

nanocompósitos apresentaram valor $t \sim 2$, indicando uma dispersão tridimensional [62].

A Figura 5.12 apresenta a condutividade elétrica em função da frequência para o epóxi e os nanocompósitos epóxi/NTCPM. Analisando-se inicialmente as propriedades elétricas do epóxi nota-se que a resina apresenta um comportamento linear de aumento da condutividade elétrica com o aumento da frequência. Esse comportamento é típico de matrizes nas quais a condutividade elétrica é dependente das relaxações dipolares [60,61]. A adição de 0,05% em massa de nanotubos de carbono (Nanocompósito C1) faz com que a condutividade elétrica seja elevada em cerca de 2 ordens de grandeza, e que se mantenha praticamente inalterada da frequência de 1 Hz até aproximadamente 100 Hz. É importante notar que, a condutividade elétrica da composição C1 é menor que a da resina epóxi a partir da frequência de 100 Hz. Esse comportamento pode ser devido à uma obstrução interfacial que os nanotubos de carbono geram na matriz, reduzindo a mobilidade dos dípolos e, conseqüentemente, seu alinhamento no nanocompósito C1.

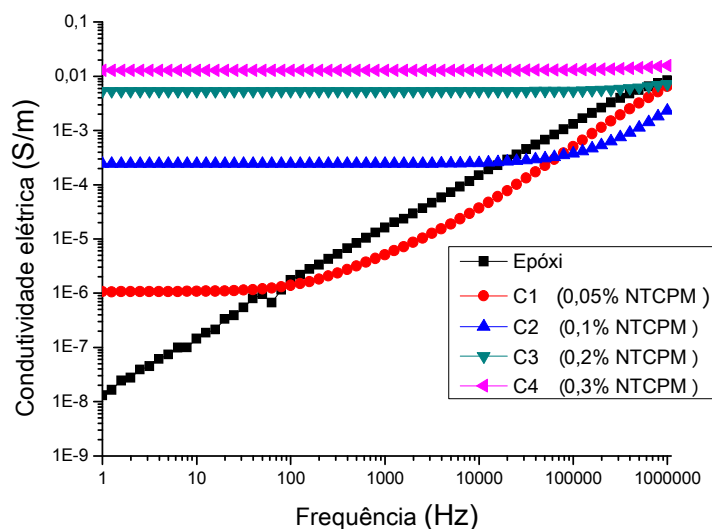


Figura 5.12 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi e nanocompósitos epóxi/NTCPM.

Para o nanocompósito de epóxi/NTCPM com 0,1% em massa de nanotubos de carbono (C2), observa-se um aumento na condutividade elétrica

de cerca de 4 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi, e 2 ordens de grandeza quando comparado ao nanocompósito C1 em baixas frequências. Também pode-se notar que, o patamar no qual a condutividade elétrica é independente da frequência é prolongado até cerca de 30 kHz.

Assim, como no caso de C1, para o nanocompósito C2 também houve uma faixa de frequências na qual a condutividade elétrica do nanocompósito foi menor que a da resina epóxi. No entanto, devido ao maior teor de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica se manteve constante com a frequência por uma faixa de frequências maior, tornando o efeito de redução de mobilidade de dípolos evidente apenas a partir de 30 kHz.

Os nanocompósitos com 0,2% e 0,3% (nanocompósitos C3 e C4) em massa de nanotubos de carbono apresentaram aumento na condutividade elétrica de 5 e 6 ordens de grandeza, respectivamente, quando comparados ao epóxi. Nesses nanocompósitos também foi observado que, devido ao elevado teor de nanotubos de carbono na matriz, a condutividade elétrica se tornou independente da frequência para a faixa de análise, isto é, de 1 Hz até 10^6 Hz. Além disso, nesses nanocompósitos, devido à elevada conectividade dos nanotubos de carbono, a parcela da condutividade elétrica referente à orientação de dípolos na matriz epóxi foi reduzida, de modo que para todo o espectro de frequência os nanocompósitos apresentaram maior condutividade elétrica que o epóxi.

A Figura 5.13 apresenta o ângulo de fase/fasor *versus* a frequência para o epóxi e os nanocompósitos epóxi/NTCPM com diferentes teores de nanotubos de carbono. É importante notar que, o epóxi se comporta como um capacitor, uma vez que possui ângulo de fase próximo a -90° , enquanto que para os nanocompósitos epóxi/NTCPM esse ângulo varia de aproximadamente 0° (puramente resistivo em baixas frequências) para -90° (puramente capacitivo nos casos nos quais a condutividade elétrica do nanocompósito é menor), como nos casos C1 e C2. Para C3 e C4 essa mudança no ângulo de fase é menor, de modo que a condutividade elétrica permanece praticamente inalterada com a frequência, como exemplificado pela Figura 5.12.

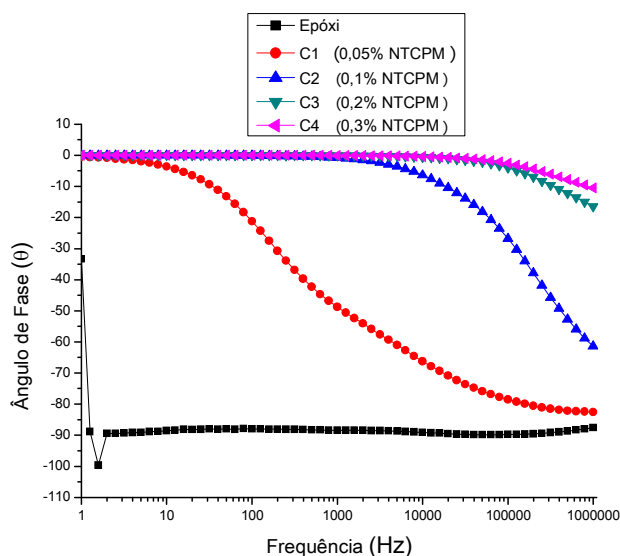


Figura 5.13 Ângulo de fase *versus* frequência para o epóxi e os nanocompósitos epóxi/NTCPM.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos C1 e C2, com 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono. Em ambas as figuras pode-se notar que a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz epóxi foi efetuada de forma eficiente, uma vez que é possível visualizar diversas regiões nas quais existe conectividade entre os nanotubos de carbono. Vale salientar que, na técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são analisadas pequenas fatias (50 nm) do nanocompósito e, portanto, não é possível se ter uma ideia da dispersão tridimensional dos nanotubos de carbono na matriz. Um outro adendo a ser mencionado é que os nanotubos de carbono, em ambas as Figuras, aparentam estar qualitativamente menores do que as especificações do fornecedor. Diversos autores já mencionaram a possível redução da razão de aspecto dos nanotubos de carbono, devido ao processo de sonicação de alta energia [27,29,65].

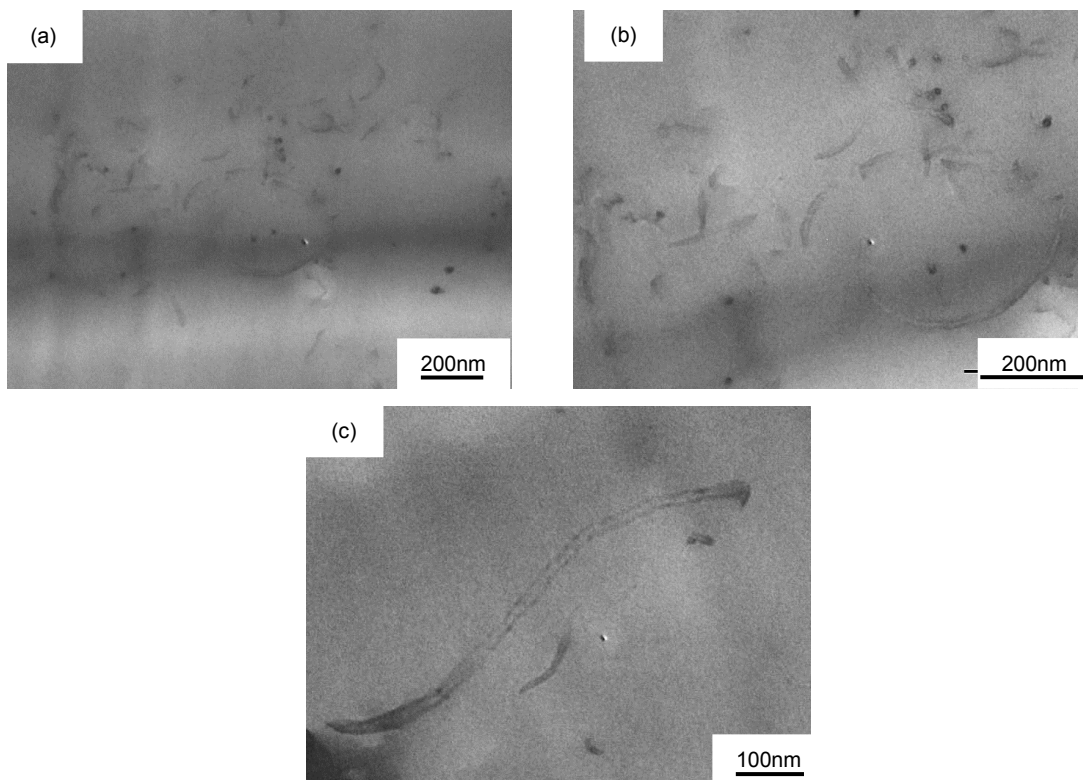


Figura 5.14 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1. (a) 31.000x, (b) 53.000x, (c) 66.000x.

A Figura 5.16 apresenta a condutividade elétrica da resina epóxi e dos nanocompósitos com 0,05% em massa de nanotubos de carbono, isto é, epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais em função da frequência. Para melhor análise dos dados apresentados nessa Figura, optou-se por dividi-la em duas regiões distintas: baixa frequência, de 1 Hz até 1000 Hz (Figura 5.17) e alta frequência, de 1000 Hz até 10^6 Hz (Figura 5.18).

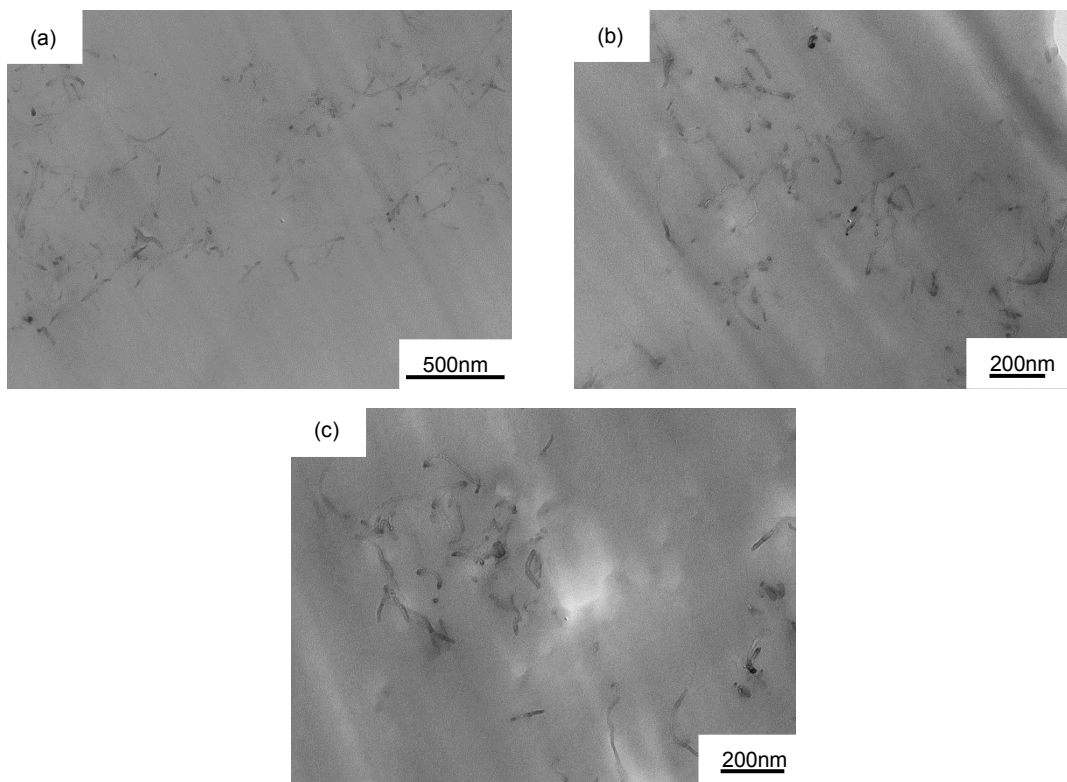


Figura 5.15 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C2. (a) 40.000x, (b) 53.000x (c) 66.000x

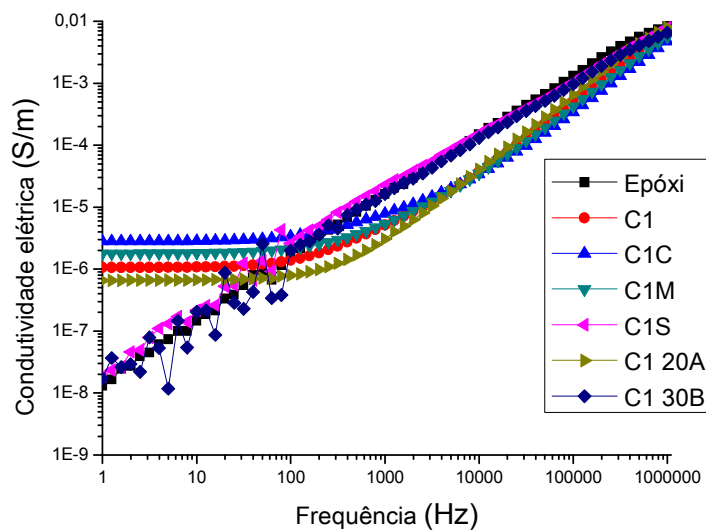


Figura 5.16 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.

A Figura 5.17 apresenta as propriedades elétricas dos nanocompósitos para o espectro de frequências de 1Hz até 1000Hz. Pode-se notar que, o nanocompósito C1C (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1% CaCO₃) apresentou condutividade elétrica a 1 Hz de $2,82 \times 10^{-6}$ S/m, isto é, um aumento de quase 3 vezes na condutividade elétrica quando comparada a C1. Além disso, a condutividade elétrica de C1C se manteve superior a de C1 em todo o espectro de frequências analisado.

Bao *et al.* [53] obtiveram resultados semelhantes em nanocompósitos de polipropileno com nanotubos de carbono, e segundo os autores houve redução do limiar de percolação elétrica e aumento da condutividade elétrica com a adição de carbonato de cálcio aos nanocompósitos. Isto ocorreu, pois, os nanotubos de carbono não são capazes de se difundir nas partículas de carbonato de cálcio, apenas no polímero, gerando regiões com maior concentração de nanotubos de carbono.

Na composição C1C foi observado o aumento na condutividade elétrica em todo o espectro de frequências, quando comparado a C1 (Figura 5.17), de modo que é possível que a boa dispersão do carbonato de cálcio na matriz esteja excluindo os nanotubos de carbono da sua proximidade, formando regiões ricas em nanotubos de carbono e epóxi. O comportamento do nanocompósito C1C na Figura 5.18 foi semelhante ao apresentado pelo nanocompósito C1, isto é, em altas frequências a contribuição dipolar dos dípolos do epóxi no nanocompósito é reduzida pelo carbonato de cálcio e pelos NTCPM, de modo que a condutividade da resina epóxi pura e de C1 são superiores à do nanocompósito C1C.

As micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos C1C são apresentadas na Figura 5.19 e observa-se que aparentemente existem domínios dispersos do carbonato de cálcio (exemplificado pelas setas azuis) e regiões adjacentes, nas quais ocorre a percolação dos nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas), isto é, nas regiões com carbonato de cálcio os nanotubos de carbono não são capazes de se difundir, e por isso, se aglomeram formando regiões ricas em nanotubos de carbono. É importante ressaltar que, nesse nanocompósito houve boa dispersão do carbonato de

cálcio uma vez que é possível se visualizar partículas primárias que são da ordem de 70-90 nm [55].

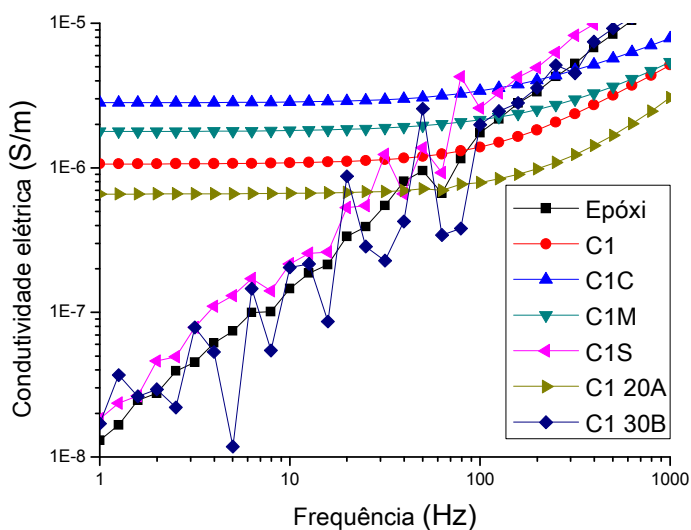


Figura 5.17 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos C1 e epóxi/0,05%NTCPM/cargas minerais em baixa frequências.

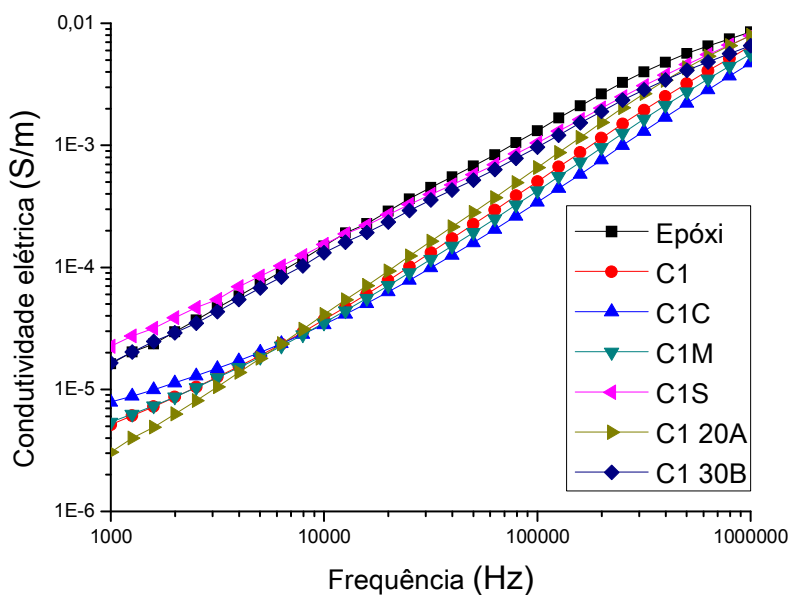


Figura 5.18 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos C1 e epóxi/0,05%NTCPM/cargas minerais em alta frequência.

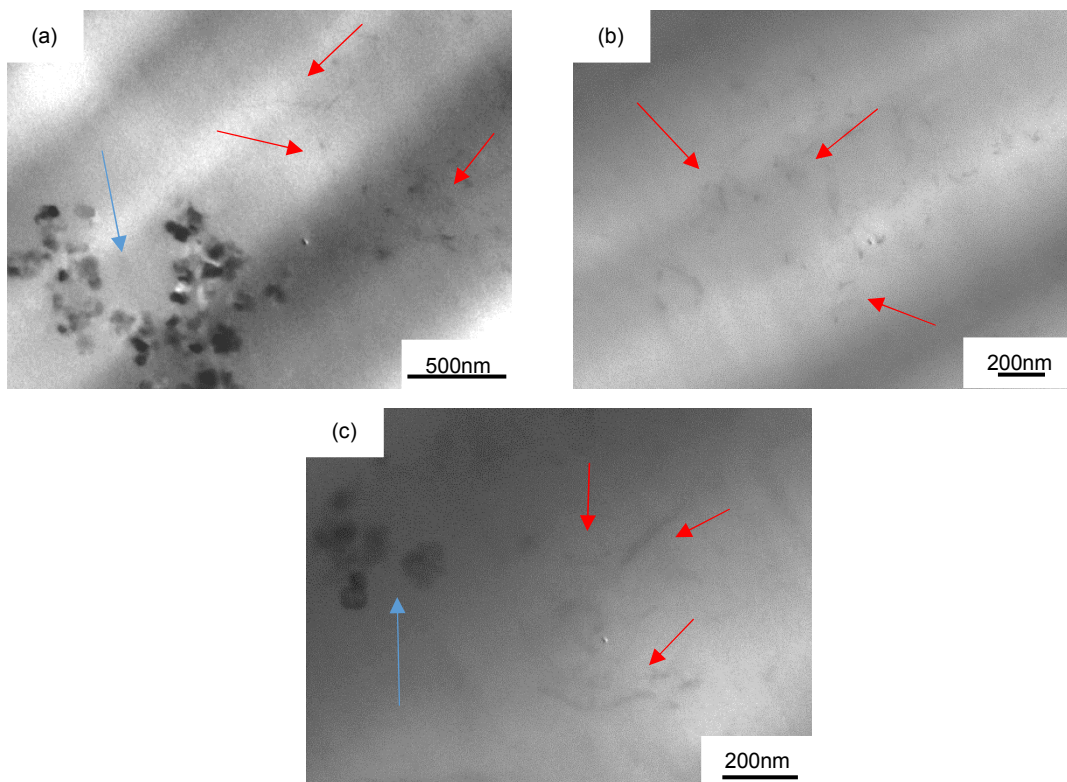


Figura 5.19 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1C. (a)19.500x, (b) 25.000x (c) 40.000x

Analisando-se o comportamento elétrico do nanocompósito C1M (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1% MMT Na⁺) nas Figuras 5.17 e 5.18 pode-se notar que sua condutividade elétrica a 1Hz foi de $1,79 \times 10^{-6}$ S/m, aproximadamente 70% superior ao do nanocompósito C1 e 2 ordens de grandeza superior à da resina epóxi. Liu e Grunlan [2] obtiveram redução do limiar de percolação elétrica e elevação da condutividade elétrica com a adição de montmorilonita sódica em nanocompósitos de epóxi/NTCPM. Segundo os autores [2], esse aumento na condutividade pode ter ocorrido devido à interação da montmorilonita sódica com os nanotubos de carbono, que geraram caminhos preferenciais para a formação de uma rede percolada. Outra possível explicação é que após a sonicação de alta energia, a montmorilonita dispersa contribui para o aumento da viscosidade da matriz e, com isso, inibe a migração e o reagrupamento dos nanotubos de carbono na matriz.

A Figura 5.20 apresenta as micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1M. Observa-se, que a aglomeração dos nanotubos de

carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) para a formação da rede percolada ocorre nas regiões adjacentes das partículas da montmorilonita (exemplificado pelas setas azuis) e que a nanoargila não se encontra bem dispersa. Dessa forma, pode-se considerar que o mais provável mecanismo no aumento da condutividade elétrica é a interação da montmorilonita sódica com os nanotubos de carbono. Com relação ao comportamento elétrico do nanocompósito C1M em altas frequências, nota-se que se comporta de forma análoga às composições C1 e C1C, isto é, ocorre menor contribuição da polarização dipolar da matriz epóxi, devido à redução da mobilidade causada pela adição dos nanotubos de carbono e cargas minerais.

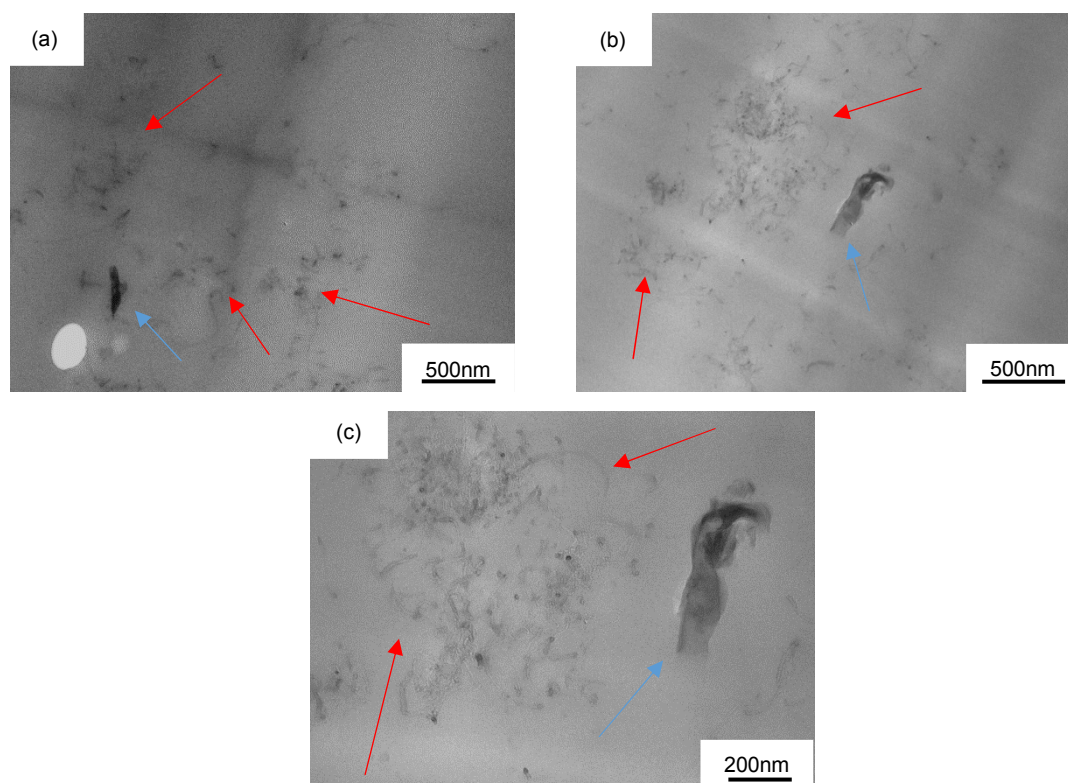


Figura 5.20 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1M. (a)31.000x, (b) 31.000x (c) 66.000x

O comportamento elétrico do nanocompósito C1 20A (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1%MMT 20A) é apresentado nas Figuras 5.17 e 5.18. Observa-se que o nanocompósito apresenta condutividade elétrica a 1Hz de $6,58 \times 10^{-7}$ S/m, 35% menor que a condutividade elétrica de C1, mas aproximadamente 50

vezes maior que a resina epóxi. Uma possível explicação para a redução da condutividade elétrica desse nanocompósito, quando comparado a C1 e C1M, é que essa argila modificada possui grupamentos apolares com menor afinidade com os nanotubos de carbono, formando regiões que impedem a formação da rede percolada. Outra possível explicação consiste em considerar que, devido à menor densidade dessa argila comparada à da MMT sódica, há uma maior proporção volumétrica da mesma. Considerando-se o teor fixado de 1% em massa das cargas minerais nos nanocompósitos, essa maior proporção de MMT 20A pode ocasionar variações na condutividade elétrica, como demonstrado por Liu e Grunlan [2] para o caso da MMT sódica.

A Figura 5.21 apresenta as micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1 20A. Observa-se boa dispersão dos nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas), além de pouca interação entre o argilomineral (exemplificado pelas setas azuis) e os nanotubos de carbono (ausência das lamelas nas regiões com dispersão dos nanotubos de carbono).

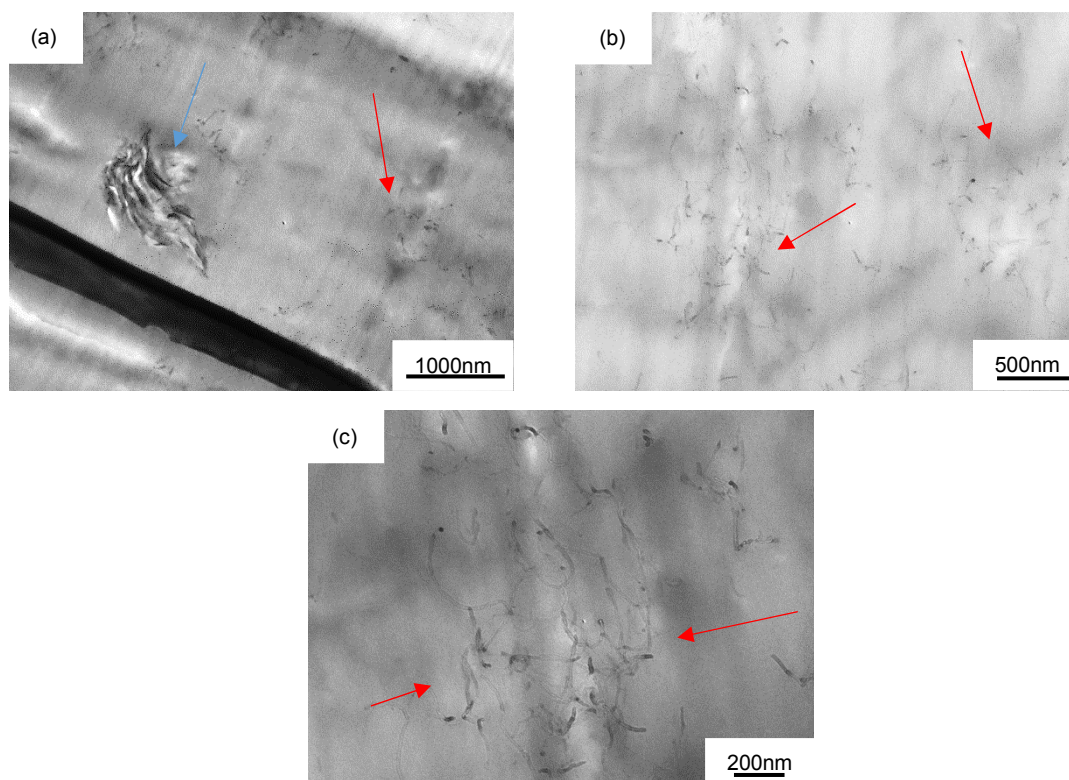


Figura 5.21 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1 20A.
(a)19.500x, (b) 40.000x (c) 53.000x.

Os comportamentos elétricos dos nanocompósitos C1 30B (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1%MMT 30B) e C1S (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1%SEP) são apresentados nas Figuras 5.17 e 5.18. A condutividade elétrica do C1 30B a 1Hz é de $1,71 \times 10^{-8}$ S/m, enquanto que a do C1S é de $1,83 \times 10^{-8}$ S/m, ambas da mesma ordem de grandeza do epóxi. Nesses nanocompósitos, a adição da argila montmorilonita 30B e da sepiolita tiveram efeitos negativos na condutividade elétrica do nanocompósito. No caso da MMT 30B isto pode ter ocorrido devido à maior proporção volumétrica, quando comparada a MMT sódica, que resultou numa redução da condutividade elétrica. A Figura 5.22 apresenta as micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1 30B a partir da qual pode-se inferir que a dispersão dos nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) foi eficiente mas, no entanto, aparentam não ter afinidade física com a argila MMT 30B (exemplificado pelas setas azuis). Essa falta de afinidade da MMT 30B com os nanotubos de carbono aliada à sua baixa dispersão podem levar a interrupção da formação da rede percolada, impactando na condutividade elétrica final do nanocompósito.

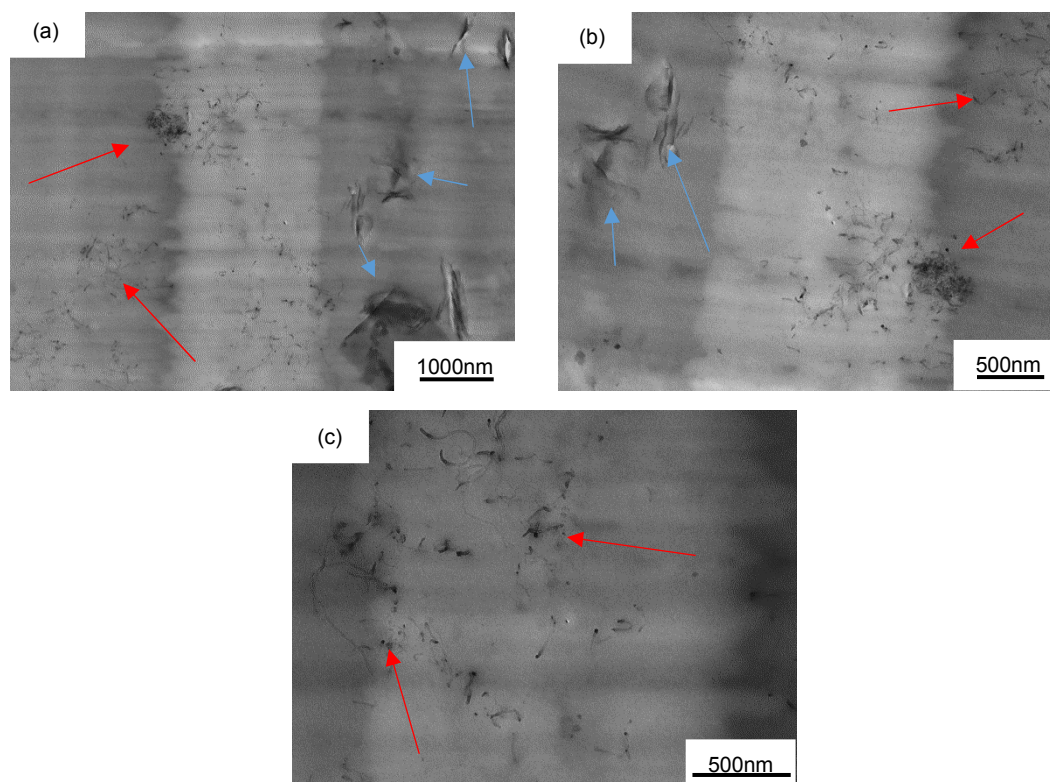


Figura 5.22 Micrografias obtida por MET do nanocompósito C1 30B. (a) 15.000x, (b) 25.000x (c) 53.000x.

As micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1S são apresentadas na Figura 5.23. Observa-se que os nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) e as agulhas de sepiolita (exemplificado pelas setas azuis) estão bem dispersos na matriz. Também é possível notar que existe uma possível interação física entre as agulhas de sepiolita e os nanotubos de carbono. No entanto, apesar dessa possível interação, não ocorreram mudanças significativas nas propriedades elétricas do nanocompósito C1S.

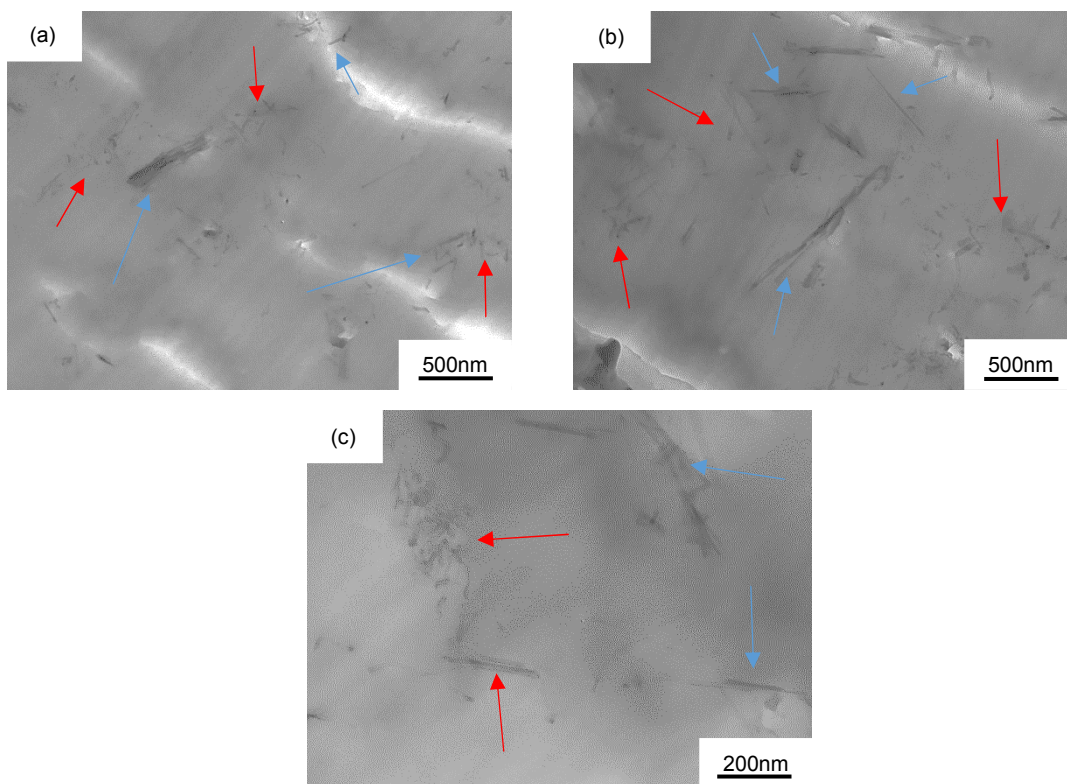


Figura 5.23 Micrografias obtidas por MET do nanocompósito C1S. (a) 31.000x, (b) 40.000x, (c) 53.000x.

Outra propriedade elétrica muito importante dos materiais é a constante dielétrica, isto é, a capacidade do material armazenar carga, sendo os diversos tipos de polarização dos materiais responsáveis por esse armazenamento [6-7]. As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam, respectivamente, as constantes dielétricas e o fator de perda *versus* frequência da resina epóxi, nanocompósito epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.

Comparando-se os dados da Figura 5.24, nota-se que os mesmos materiais que apresentaram maior condutividade elétrica na Figura 5.17 são os mesmos que apresentam maior constante dielétrica. Esse comportamento ocorre para as amostras C1, C1C, C1M e C1 20A. Uma vez que, essas composições estão na iminência de percolação elétrica, e com isso forma-se uma estrutura de mini capacitores separados por finas camadas de polímero (dielétrico), que são capazes de aumentar a constante elétrica em várias ordens de grandeza [61,64,66]. No entanto, nessas amostras com elevada condutividade elétrica, existem contatos entre os nanotubos de carbono facilitando os efeitos de dissipação elétrica de uma forma muito mais eficiente. Esses efeitos de dissipação elétrica ocasionam um aumento no fator de perda dos nanocompósitos, como mostrado na Figura 5.25. As maiores perdas ocorrem para os nanocompósitos com maiores condutividades elétricas, e à medida que se aumenta a frequência ocorre uma redução na relação entre as perdas (k'') e a permissividade do material (k').

Devido a formação da estrutura de mini capacitores, ocorreu um aumento acentuado na constante dielétrica dos nanocompósitos, de modo que a composição C1C atingiu o valor de 1740 e a composição C1M alcançou o valor de 1400, enquanto que o nanocompósito C1 obteve valor de 1055 e o epóxi apenas 89. A Tabela 5.4 apresenta uma compilação das propriedades elétricas do epóxi, epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.

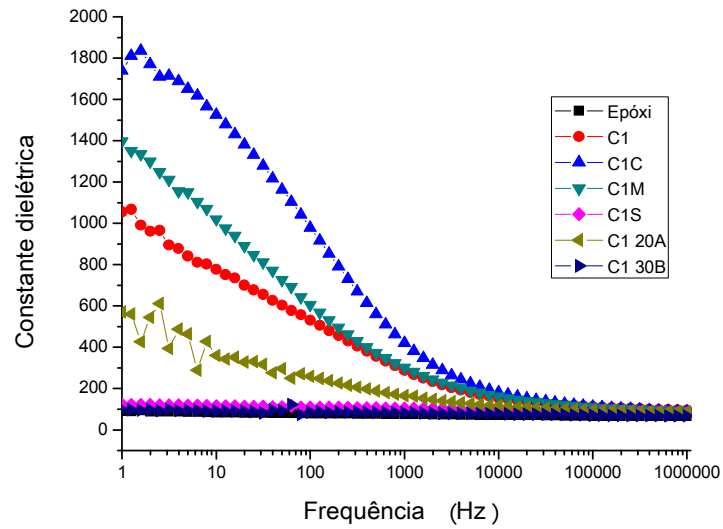


Figura 5.24 Constante dielétrica *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais.

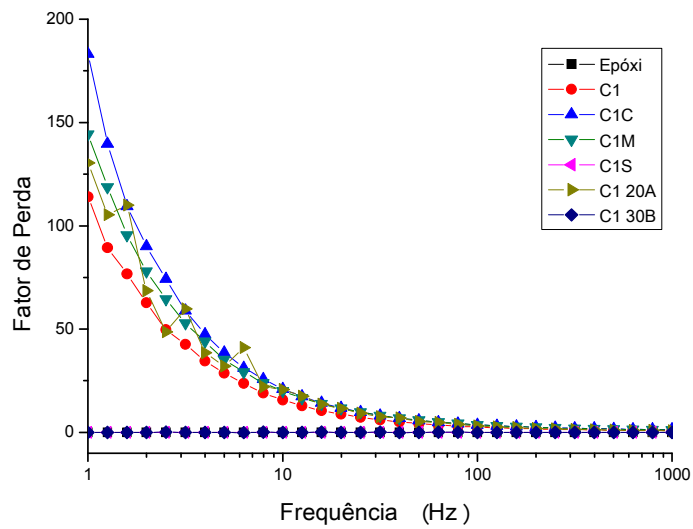


Figura 5.25 Fator de perda *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/cargas minerais.

Tabela 5.4 Propriedades elétricas do epóxi e dos nanocompósitos C1 e epóxi/NTCPM/cargas minerais com 0,05% em massa de NTCPM.

Composições	Condutividade elétrica @ 1Hz (S/m)	Constante dielétrica @ 1Hz	Fator de perda @ 1Hz
Epóxi	$1,30 \times 10^{-8}$	89	0,06
C1	$1,07 \times 10^{-6}$	1055	113
C1C	$2,82 \times 10^{-6}$	1740	183
C1M	$1,79 \times 10^{-6}$	1400	144
C1 20A	$6,58 \times 10^{-7}$	570	130
C1 30B	$1,71 \times 10^{-8}$	98	0,05
C1S	$1,83 \times 10^{-8}$	123	0,06

A Figura 5.26 apresenta a condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, isto é, epóxi/0,1%NTCPM e epóxi/0,1%NTCPM/cargas minerais em função da frequência. Para uma melhor análise dos dados apresentados nesta figura optou-se por dividi-los em duas regiões distintas: baixa frequência, de 1Hz até 1000Hz (Figura 5.27) e alta frequência, de 1000 Hz até 10^6 Hz (Figura 5.28).

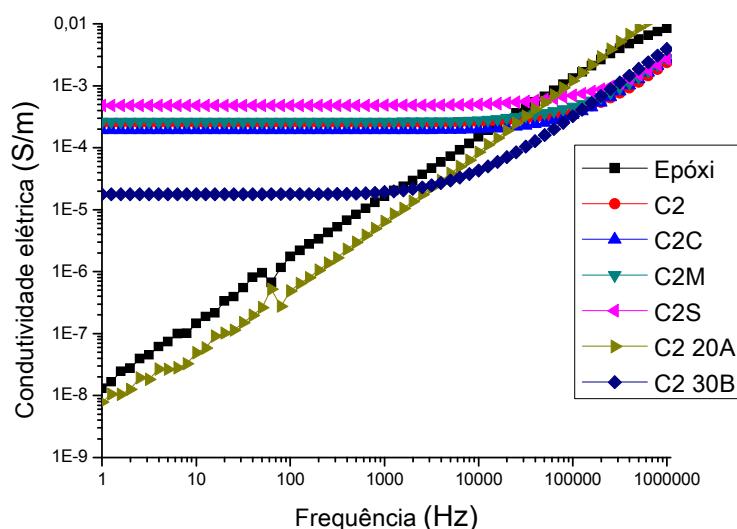


Figura 5.26 Condutividade elétrica *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais.

A Figura 5.27 apresenta a condutividade elétrica dos nanocompósitos para o espectro de frequências de 1 Hz até 1000 Hz. Observa-se que, a adição de um maior teor de nanotubos de carbono na matriz (0,1% em massa) fez com que, para algumas composições, C2C (epóxi/0,1% NTCPM/1% carbonato de cálcio), C2M (epóxi/ 0,1% NTCPM/ 1% MMT Na⁺) a condutividade elétrica adquirisse valores bem próximos ao da composição C2 (epóxi/0,1% NTCPM), isto é, reduzindo o efeito da adição da carga nos nanocompósitos. A condutividade elétrica desses nanocompósitos aumentou aproximadamente 4 ordens de grandeza, quando comparados ao da matriz epóxi.

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MET dos nanocompósitos C2C e C2M. Analisando a Figura 5.29 observa-se que a maior concentração de nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) no nanocompósito ocasiona uma pobre dispersão, sendo possível a visualização de vários aglomerados de nanotubos de carbono. No entanto, pode-se notar também que o mesmo efeito descrito para a composição C1C também ocorre para a composição C2C. Isto é, nas regiões com carbonato de cálcio (exemplificado pelas setas azuis), os nanotubos de carbono não são capazes de se difundir e, por isso, se localizam nas regiões

adjacentes. Devido à concentração dos nanotubos de carbono estar acima do limiar de percolação elétrica, o efeito da adição do carbonato de cálcio praticamente não ocasionou mudanças nas propriedades elétricas do nanocompósito C2C.

A Figura 5.30 apresenta as micrografias obtidas por MET da composição C2M. Nota-se que, nesse nanocompósito ainda existe uma interação física entre os nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) e da montmorilonita sódica (exemplificado pelas setas azuis), mas a atração mútua entre os nanotubos de carbono é maior e, por isso, eles tendem a se aglomerar. Também observa-se que a dispersão da montmorilonita sódica não ocorreu de forma eficiente, uma vez que é possível a visualização de alguns aglomerados de argila. Para ambos os casos, C2C e C2M, a condutividade elétrica em altas frequências foi menor que a do epóxi, devido ao impedimento que as cargas geram para a orientação dipolar da matriz epoxídica, como exemplificado pela Figura 5.28.

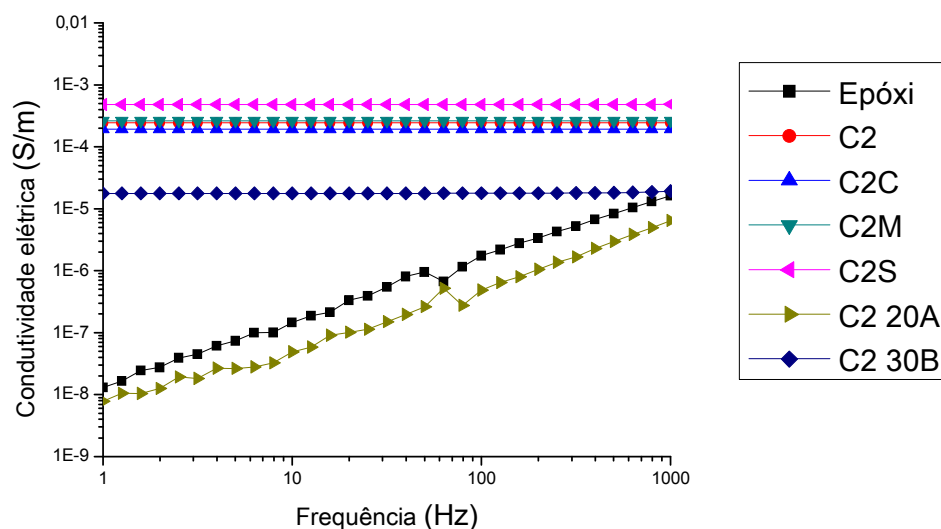


Figura 5.27 Condutividade elétrica *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em baixas frequências.

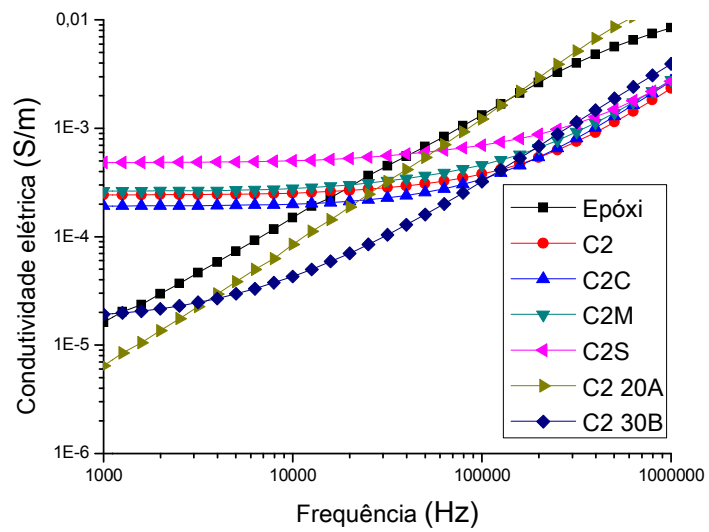


Figura 5.28 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ 1% cargas minerais em altas frequências

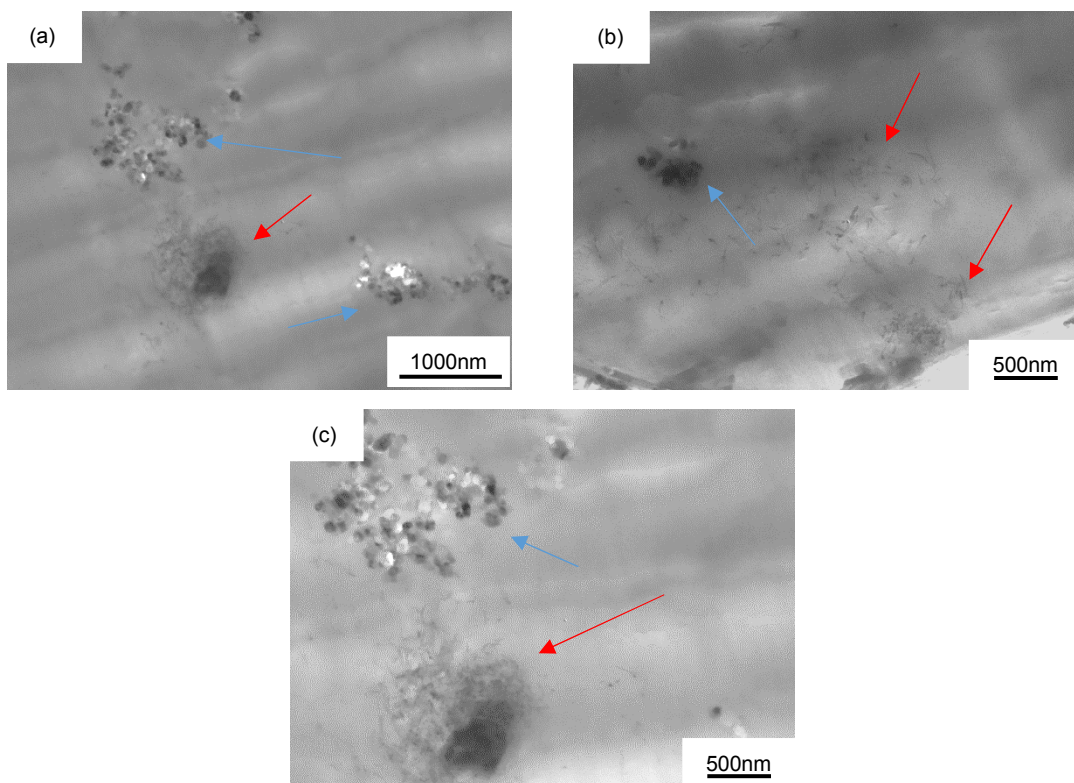


Figura 5.29 Micrografias obtidas por MET da composição C2C. (a) 19.500x, (b) 25.000x (c) 31.000x.

As Figuras 5.26 e 5.27 apresentam a condutividade elétrica da amostra C2 20A em baixa e alta frequências, respectivamente. Nota-se que, a composição C2 20A apresenta um comportamento anômalo ao apresentado pelas outras composições, sendo que esta apresenta condutividade elétrica menor que a do epóxi. Uma possível explicação para a redução da condutividade elétrica é a baixa interação desse argilomineral com os nanotubos de carbono, que pode levar à formação de regiões isolantes, que são compostas apenas de epóxi e nanotubos de carbono. A Figura 5.31 apresenta as micrografias obtidas por MET da composição C2 20A e pelas imagens nota-se que os nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) estão bem dispersos e há a presença de alguns aglomerados do argilomineral (exemplificado pelas setas azuis).

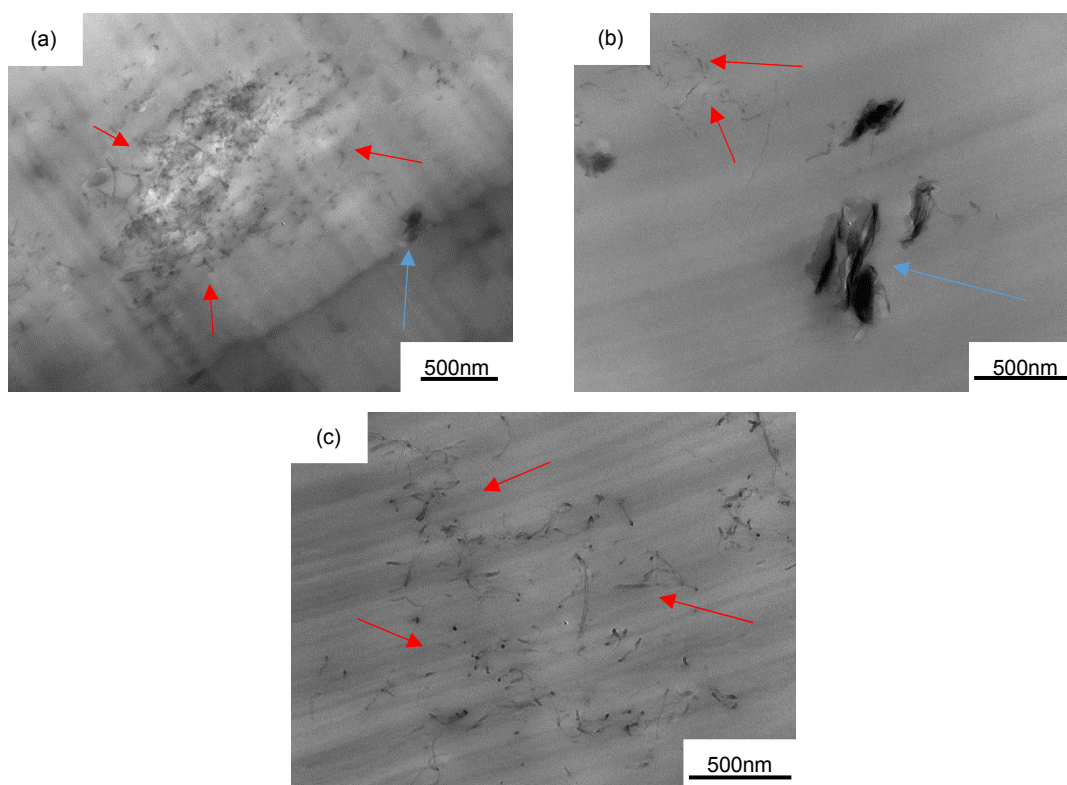


Figura 5.30 Micrografias obtidas por MET da composição C2M. (a) 40000x, (b) 40.000x (c) 40.000x.

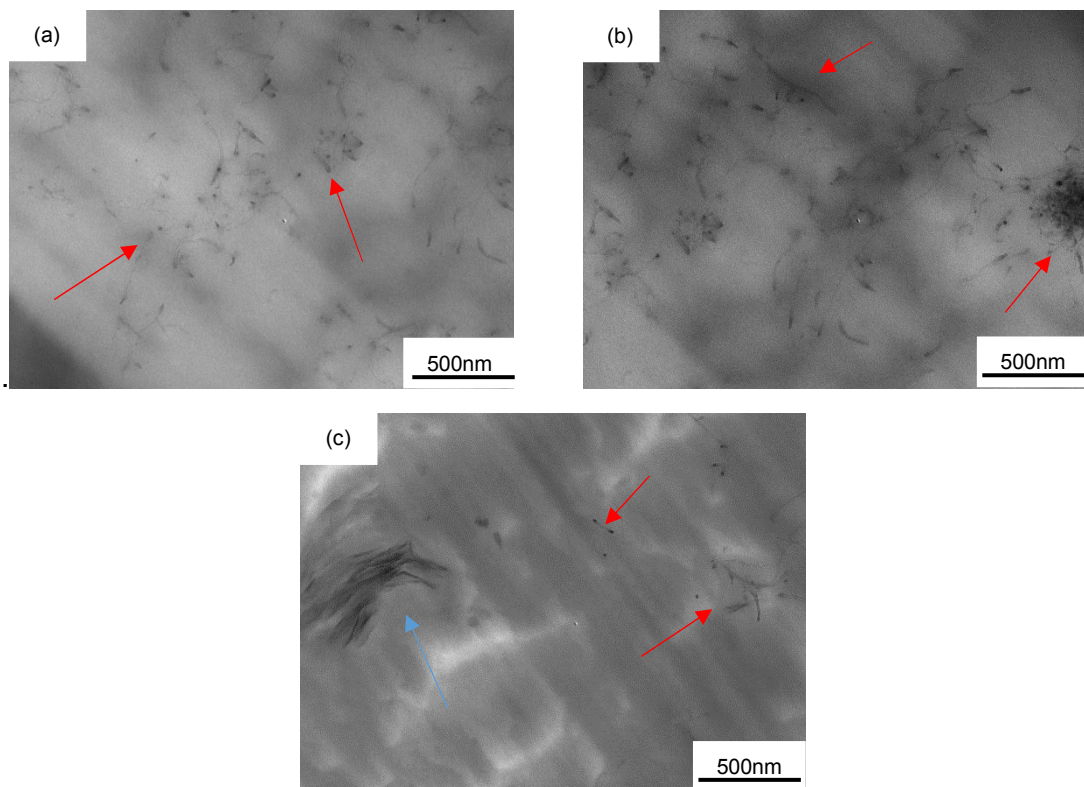


Figura 5.31 Micrografias obtidas por MET da composição C2 20A. (a) 40.000x, (b) 40.000x (c) 40.000x

Com relação à composição C2 30B, observa-se que, comparativamente, que a composição C1 30B e o epóxi, apresenta um aumento na condutividade elétrica de 3 ordens de grandeza. No entanto, comparativamente a composição C2 se situa 1 ordem de grandeza inferior. Pelas micrografias obtidas por MET da amostra, apresentadas na Figura 5.32, observa-se baixa interação física entre a montmorilonita 30B (exemplificado pelas setas azuis) e o nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas). Pela análise das imagens é possível notar claramente que existem áreas que contém apenas o argilomineral e outras áreas nas quais existem apenas os nanotubos de carbono. Esse tipo de morfologia pode levar à interrupção dos caminhos de percolação elétrica dos nanotubos de carbono e, dessa forma, reduzir a condutividade elétrica.

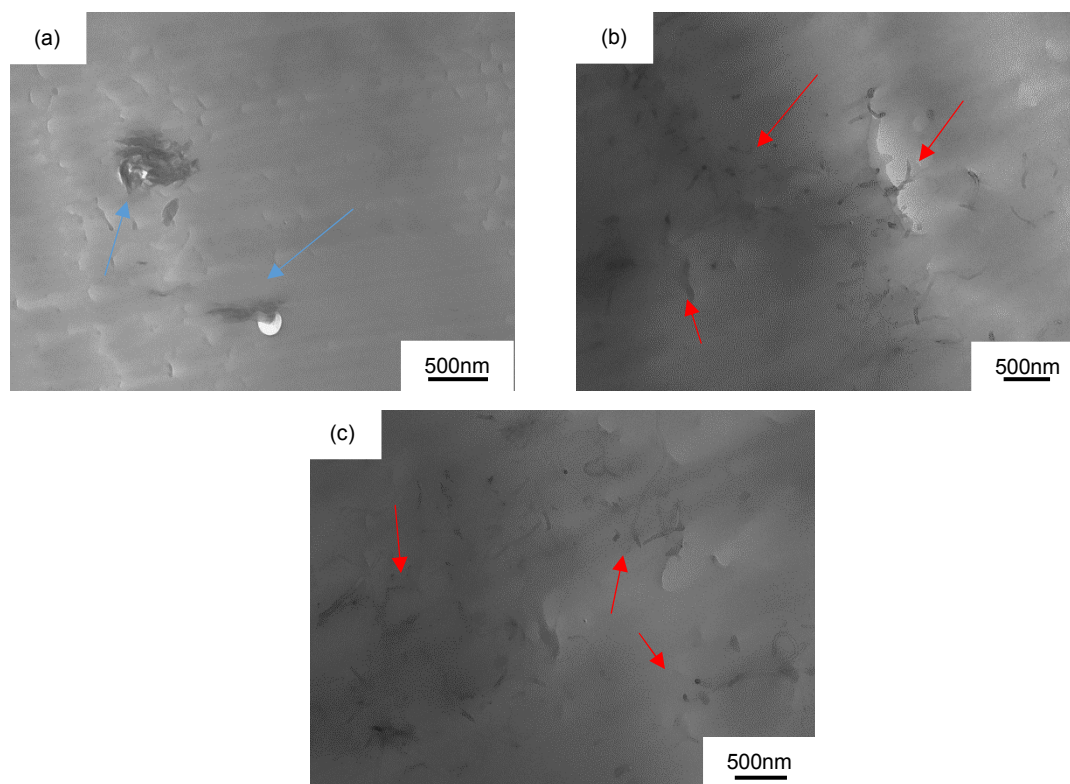


Figura 5.32 Micrografias obtidas por MET da composição C2 30B. (a) 25.000x, (b) 53.000x (c) 53.000x

Por fim, as Figuras 5.27 e 5.28 apresentam a condutividade elétrica do nanocompósito C2S. Esse nanocompósito apresentou aumento na condutividade elétrica de cerca de 4 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi e à composição C1S. Dentre os nanocompósitos com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, o C2S foi o que apresentou maior condutividade elétrica em todo o espectro analisado, exceto para elevadas frequências, nas quais o epóxi puro apresenta maior condutividade elétrica. A Figura 5.33 apresenta as micrografias obtidas por MET do nanocompósito C2S e observa-se uma boa dispersão de nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelha) e da sepiolita (exemplificado pelas setas azuis) na matriz epoxídica. Uma possível hipótese para esse aumento na condutividade elétrica consiste na interação entre os nanotubos de carbono e a sepiolita, de modo que a sepiolita favorece a dispersão dos nanotubos de carbono e ao mesmo tempo restringe o volume disponível que eles podem ocupar na matriz.

A Tabela 5.5 apresenta sucintamente a condutividade elétrica do epóxi e nanocompósitos C2 e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais.

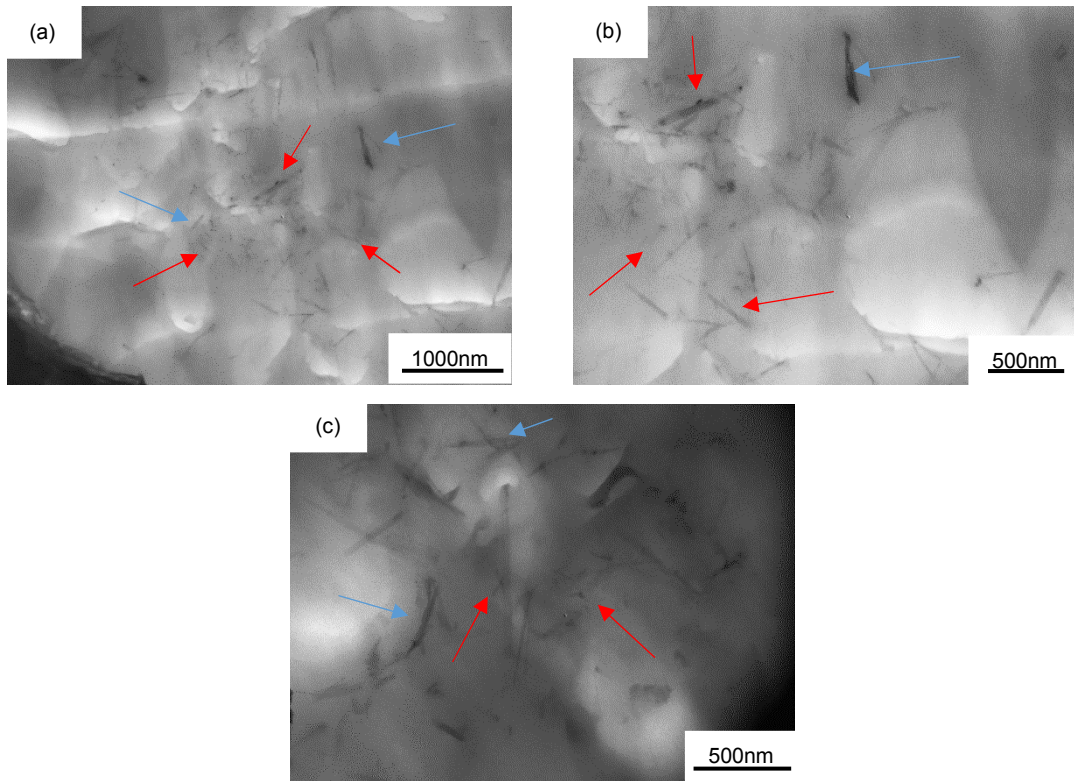


Figura 5.33 Micrografias obtidas por MET da composição C2S. (a) 19.500x, (b) 31.000x (c) 40.000x.

Tabela 5.5 Propriedades elétricas do epóxi e dos nacompósitos C2 e epóxi/NTCPM/cargas minerais com 0,1% em massa de NTCPM.

Composições	Condutividade elétrica @ 1Hz (S/m)
Epóxi	$1,30 \times 10^{-8}$
C2	$2,43 \times 10^{-4}$
C2C	$1,92 \times 10^{-4}$
C2M	$2,63 \times 10^{-4}$
C2 20A	$7,78 \times 10^{-9}$
C2 30B	$1,77 \times 10^{-5}$
C2S	$4,83 \times 10^{-4}$

5.2.1.2.2 Caracterizações elétrica e morfológica dos nanocompósitos epóxi/NTCPM processados via calandragem

Nesta seção são apresentadas as propriedades elétricas dos nanocompósitos híbridos de epóxi/NTCPM/cargas minerais processados via calandragem. As composições estudadas foram apresentadas na Tabela 4.4 e o protocolo de mistura utilizado foi apresentado na seção 4.22 e Tabela 4.2.

A Figura 5.34 apresenta a condutividade elétrica *versus* frequência para o epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem. Inicialmente observa-se um aumento de 2 ordens de grandeza na condutividade elétrica na composição C1* (epóxi/ 0,05%NTCPM), quando comparado ao epóxi. Esse resultado é similar ao obtido para a composição C1, processada via sonicação de alta energia, na qual também se obteve aumento na condutividade elétrica de 2 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi. A condutividade elétrica em 1Hz obtida para o nanocompósito C1* foi de $2,12 \times 10^{-6}$ S/m e é o dobro da condutividade elétrica de C1 na mesma frequência. Esse aumento na condutividade elétrica pode ser devido à melhor dispersão dos nanotubos de carbono ou ao processo de calandragem, no qual a cisão dos nanotubos de carbono é menor para ciclos curtos de processamento, resultando em nanotubos de carbono com maior razão de aspecto e com isso, capazes de formar uma rede percolada mais facilmente [67-68].

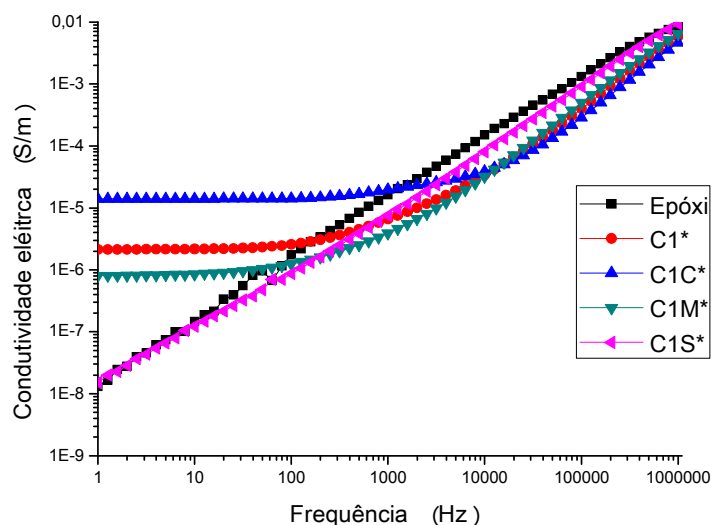


Figura 5.34 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

No nanocompósito C1C* (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1% CaCO_3), a condutividade elétrica a 1 Hz foi de $1,4 \times 10^{-5}$ S/m, isto é, um aumento de 3 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi e 1 ordem de grandeza maior quando comparado aos nanocompósitos C1*, C1 e C1C. Além disso, a condutividade elétrica do C1C* se manteve praticamente inalterada até a frequência de 10.000 Hz, exemplificando a grande interconectividade dos nanotubos de carbono, que fazem com que a parcela da condutividade referente à relaxação dipolar do epóxi somente ocorra em frequências mais elevadas. Esses valores de condutividade elétrica sugerem que a dispersão dos nanotubos de carbono e do carbonato de cálcio ocorreu de forma eficiente, formando-se regiões ricas em carbonato de cálcio e regiões ricas em nanotubos de carbono. Uma vez que, os nanotubos de carbono não são capazes de difundir no carbonato de cálcio, estes se localizam em regiões adjacentes, formando regiões ricas em nanotubos de carbono e epóxi.

Para o nanocompósito C1M* (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1% montmorilonita Na^+), a condutividade elétrica a 1 Hz foi de $8,04 \times 10^{-7}$ S/m, isto é, ocorreu uma redução de 1 ordem de grandeza na condutividade elétrica, quando comparado

ao nanocompósito C1* e elevação da condutividade elétrica em 1 ordem de grandeza quando comparado ao epóxi. A montmorilonita sódica é de difícil dispersão e, provavelmente essa redução na condutividade elétrica pode ter sido devido à sua aglomeração. Vale lembrar que, nesses nanocompósitos processados via calandragem, a dispersão das cargas minerais em epóxi ocorreu numa etapa paralela, utilizando-se um dispersor sob elevada velocidade. No entanto, como mostrado pela Equação 3.11, a tensão de cisalhamento é dependente da taxa de cisalhamento e da viscosidade do meio. Uma vez que o monômero epóxi possui baixa viscosidade, a dispersão de algumas cargas minerais pode ser dificultada mesmo em elevadas taxas de cisalhamento (velocidades elevadas). Nota-se que para o caso C1M, no qual as cargas minerais e os nanotubos de carbono foram dispersos juntos via sonicação de alta energia o comportamento do material foi diferente, apresentando elevação na condutividade elétrica de 2 ordens de grandeza quando comparado ao epóxi.

A baixa dispersão da montmorilonita Na^+ no nanocompósito C1M* pode ter levado à formação de regiões nas quais a rede percolada dos nanotubos de carbono é interrompida, resultando numa redução da condutividade elétrica do nanocompósito.

No nanocompósito C1S* (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1%SEP) observou-se condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza do epóxi e 2 ordens de grandeza inferior à do nanocompósito C1*. Esse comportamento de redução da condutividade elétrica pela adição de sepiolita o nanocompósito com 0,05% em massa de nanotubos de carbono também foi observado no nanocompósito C1S. É esperado que, o nanocompósito C1S* apresente comportamento semelhante a C1S. Uma vez que, ambos os nanocompósitos são compostos dos mesmos materiais, apenas diferenciando-se o modo de dispersão, de modo que, a baixa condutividade elétrica pode ser devido à maior interação entre a sepiolita e os nanotubos de carbono (Figura 5.23). Esse comportamento pode ter dificultado a formação da rede percolada dos nanotubos de carbono para baixos teores desse aditivo.

As Figuras 5.35 e 5.36 apresentam, respectivamente, as constantes dielétricas e o fator de perda *versus* frequência da resina epóxi. O nanocompósito epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem. Observa-se que, os maiores valores de constante dielétrica a 1 Hz ocorreram para as amostras que atingiram maiores condutividade elétrica, isto é, C1*, C1C* e C1M*. Esse fenômeno ocorre, pois nessas composições o teor dos nanotubos de carbono está próximo do limite de percolação elétrica, e com isso forma-se uma estrutura de mini capacitores separados por finas camadas de polímero (dielétrico), que são capazes de aumentar a constante elétrica em várias ordens de grandeza [61,64,66]. No entanto, para o caso dos nanocompósitos processados via calandragem, o nanocompósito que obteve maior constante dielétrica a 1 Hz foi C1M*, isto é, neste nanocompósito devido à baixa dispersão da montmorilonita, ocorreu uma maior formação de estrutura de mini capacitores, nos quais ocorre maior acúmulo de cargas interfaciais, ocasionando uma maior constante dielétrica. É importante pontuar que para o caso do nanocompósito C1M* também houve redução do fator de perda quando comparado ao nanocompósito C1M, isto é, a menor condutividade elétrica de C1M*, devido ao menor contato entre os nanotubos de carbono resultou em uma redução na eficiência da dissipação elétrica neste nanocompósito.

Para o nanocompósito C1C* observou-se uma elevação na condutividade elétrica quando comparada ao nanocompósito C1C, essa maior condutividade elétrica é resultado de um maior número de contatos entre os nanotubos de carbono, de modo que houve uma elevação no fator de perda desse nanocompósito quando comparado ao nanocompósito C1C. Também se observou uma pequena redução da constante dielétrica no nanocompósito C1C* quando comparado a C1C.

Por fim, para o caso do nanocompósito C1S*, ocorreu um aumento significativo da constante dielétrica a 1Hz e a preservação do baixo fator de perda, isto é, comportamento de um material com grande potencial para capacitor. A Tabela 5.6 apresenta uma compilação das propriedades elétricas

do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

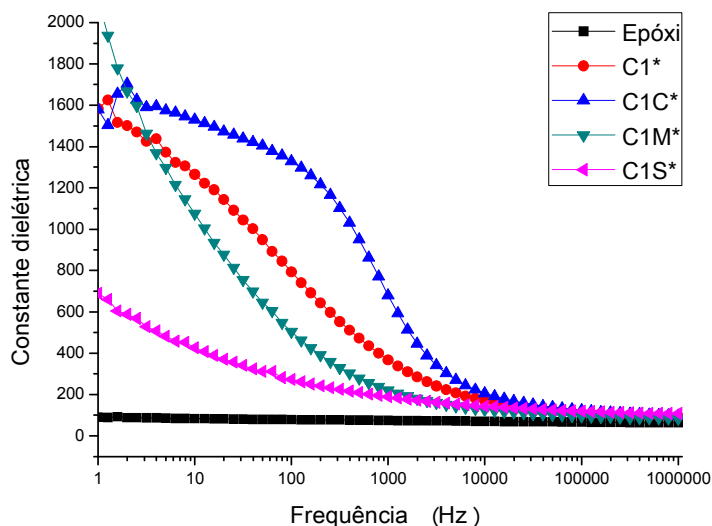


Figura 5.35 Constante dielétrica *versus* frequência do epóxi e nanocompósitos C1*: nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

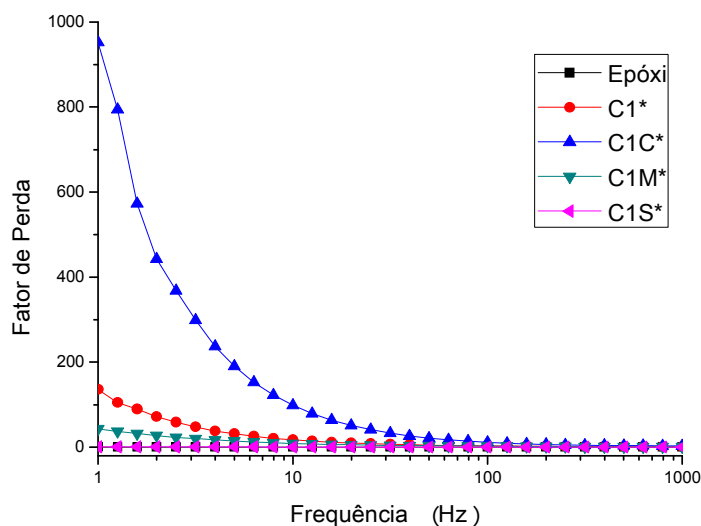


Figura 5.36 Fator de perda *versus* frequência do epóxi e nanocompósitos C1*: nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

Tabela 5.6 Propriedades elétricas do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,05%NTCPM e epóxi/ 0,05%NTCPM/ cargas minerais processados via caladragem.

Formulações	Condutividade elétrica	Constante dielétrica	Fator de
	@ 1Hz (S/m)	@ 1Hz	perda @ 1Hz
Epóxi	$1,30 \times 10^{-8}$	89	0,06
C1*	$2,13 \times 10^{-6}$	1582	135
C1C*	$1,40 \times 10^{-5}$	1579	951
C1M*	$8,04 \times 10^{-7}$	2110	43
C1S*	$1,52 \times 10^{-8}$	688	0,05

A Figura 5.37 apresenta a condutividade elétrica do epóxi e dos nanocompósitos com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, isto é, epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem em função da frequência. Para melhor análise dos dados apresentados nessa figura, os gráficos foram divididos em duas regiões distintas: baixa frequência, de 1 Hz até 1000 Hz (Figura 5.38) e alta frequência, de 1000Hz até 10^6 Hz (Figura 5.39).

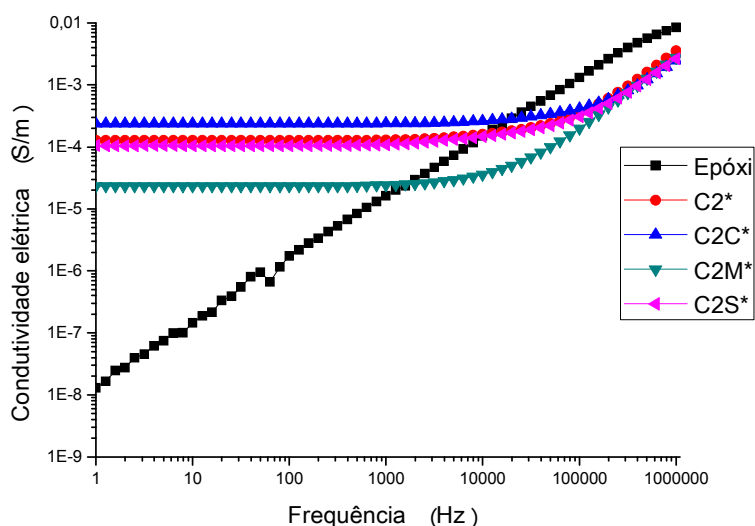


Figura 5.37 Condutividade elétrica *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

A Figura 5.38 apresenta a condutividade elétrica do epóxi e nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em baixas frequências (de 1 Hz até 1000 Hz) processados via calandragem. Observa-se que a adição de um maior teor de nanotubos de carbono na matriz (0,1% em massa) resultou no aumento da condutividade elétrica de todos os nanocompósitos analisados.

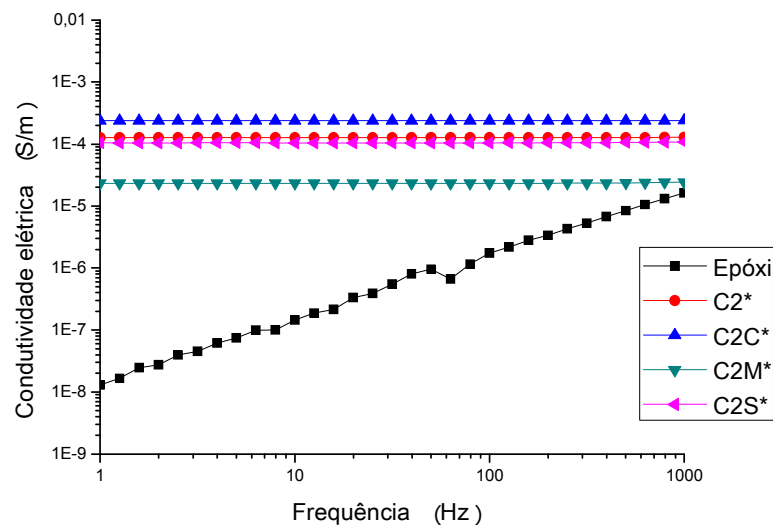


Figura 5.38 Condutividade elétrica *versus* frequência do epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em baixas frequências processados via calandragem

A Figura 5.39 apresenta a condutividade elétrica dos nanocompósitos processados via calandragem para o espectro de frequências de 1000 Hz até 10^6 Hz. Pode-se notar que, quanto maior a condutividade elétrica do nanocompósito maior é o espectro de frequências na quais a condutividade elétrica do nanocompósito permanece constante. Para frequências superior a 20.000 Hz a condutividade elétrica dos nanocompósitos foi menor que a do epóxi, isto ocorre pois a contribuição da polarização dipolar da matriz epóxi nesse nanocompósitos é menor, devido à redução da mobilidade causada pela adição dos nanotubos de carbono e cargas minerais.

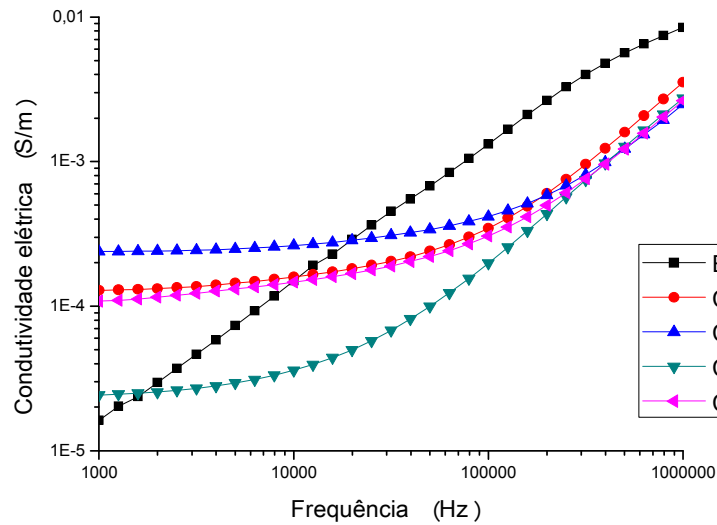


Figura 5.39 Condutividade elétrica *versus* frequência para epóxi, nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais em altas frequências, processados via calandragem.

O nanocompósito C2* apresentou condutividade elétrica a 1 Hz de $1,27 \times 10^{-4}$ S/m, isto é, 4 ordens de grandeza superior ao epóxi, e 2 ordens de grandeza superior à do nanocompósito C1*. A Figura 5.40 apresenta as micrografias obtidas por MEV no modo transmissão para o nanocompósito C2*, e por elas pode-se notar uma boa dispersão dos nanotubos de carbono. Para o caso do nanocompósito C2C* (epóxi/ 0,1% NTCPM/ 1% carbonato de cálcio processado via calandragem), observa-se condutividade elétrica de $2,38 \times 10^{-4}$ S/m, isto é, aumento na condutividade elétrica de 4 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi, além disso, esse nanocompósito apresentou condutividade elétrica superior ao C2*, evidenciando um efeito sinérgico do carbonato de cálcio e dos nanotubos de carbonos na condutividade elétrica.

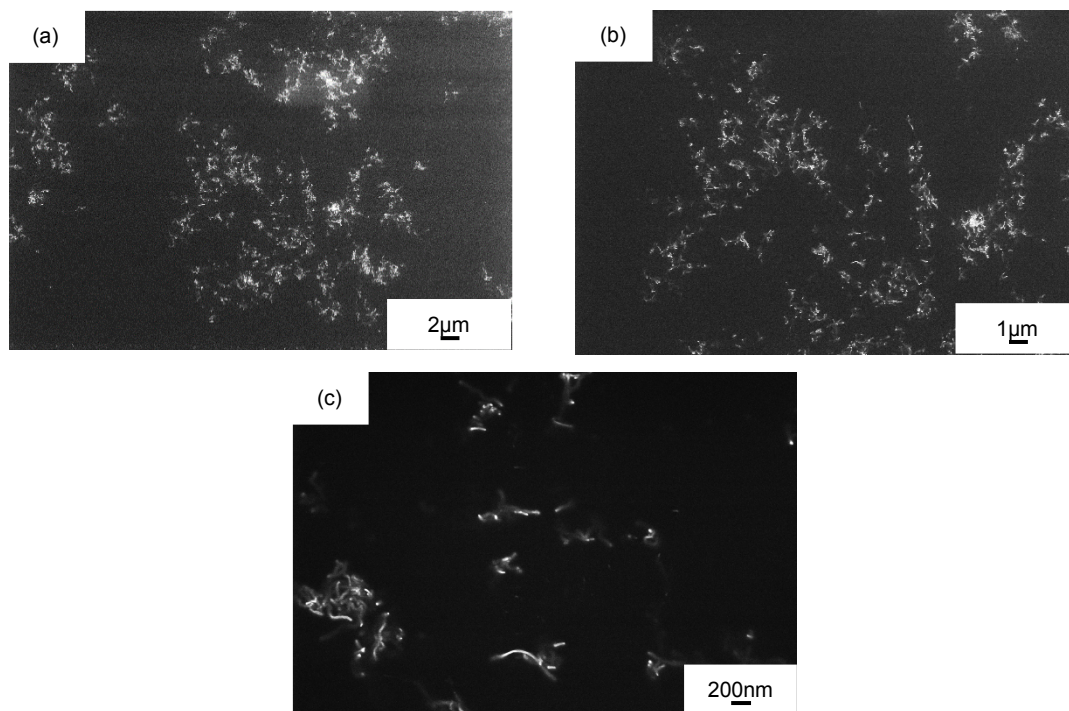


Figura 5.40 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2*. (a) 2.500x, (b) 10.000x (c) 50.000x.

A Figura 5.41 apresenta as micrografias obtidas por MEV no modo transmissão do nanocompósito C2C*, que mostra que os nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) estão bem dispersos na matriz epoxídica. No entanto, observou-se aglomerados de carbonato de cálcio (exemplificado pelas setas azuis) que podem ser atribuídos a baixa eficiência de dispersão do dispersor.

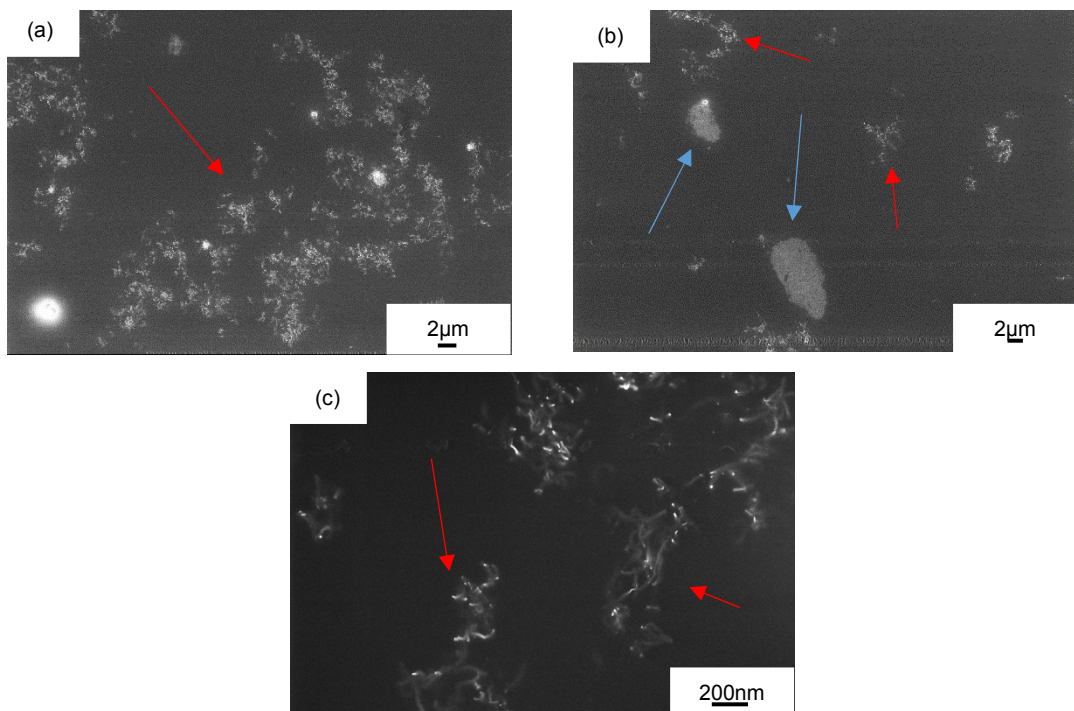


Figura 5.41 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2C*. (a) 5.000x, (b) 5.000x (c) 50.000x.

Analisando-se o comportamento da condutividade elétrica da amostra C2M* em função da frequência (epóxi/ 0,1% NTCPM/ 1% MMT Na⁺ processado via calandragem), observa-se elevação na condutividade elétrica de 3 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi, 2 ordens de grandeza quando comparado a da amostra C1M*. A Figura 5.42 apresenta as micrografias obtidas por MEV no modo transmissão do nanocompósito C2M*, a análise das imagens mostra boa dispersão dos nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) e uma forte interação da montmorilonita sódica (exemplificado pelas setas azuis) com os nanotubos de carbono, uma vez que estes estão bem próximos ao argilomineral.

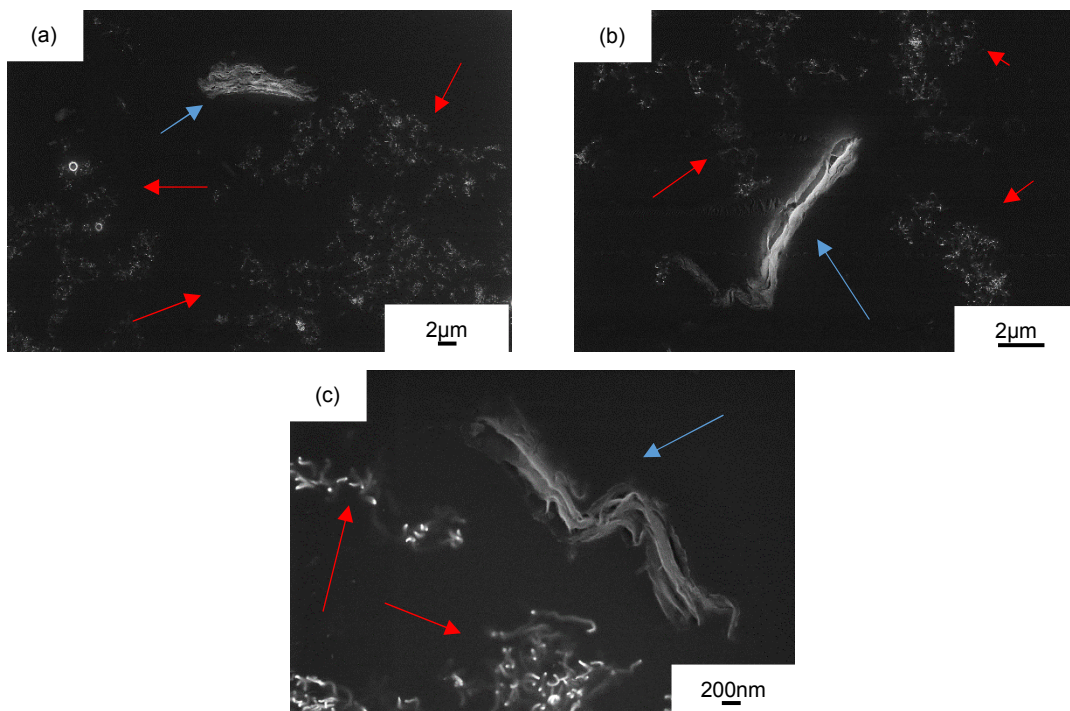


Figura 5.42 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2M*. (a) 5.000x, (b) 10.000x (c) 50.000x.

Por fim, com relação ao comportamento elétrico do nanocompósito C2S* (epóxi/ 0,1% NTCPM/ 1%SEP processado via calandragem), observou-se um aumento na condutividade elétrica de 3 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi e ao nanocompósito C1S*. No entanto, quando compara-se a condutividade elétrica desse nanocompósito com C2*, nota-se que ocorre uma redução na condutividade elétrica de 1 ordem de grandeza. Analisando-se as micrografias obtidas por MEV no modo transmissão do nanocompósito C2S* (Figura 5.43), nota-se uma boa dispersão dos nanotubos de carbono (exemplificado pelas setas vermelhas) e aglomerados da sepiolita (exemplificado pelas setas azuis). Estes aglomerados atuam interrompendo os caminhos de percolação dos nanotubos de carbono e, com isso, ocorre uma redução na condutividade elétrica do nanocompósito.

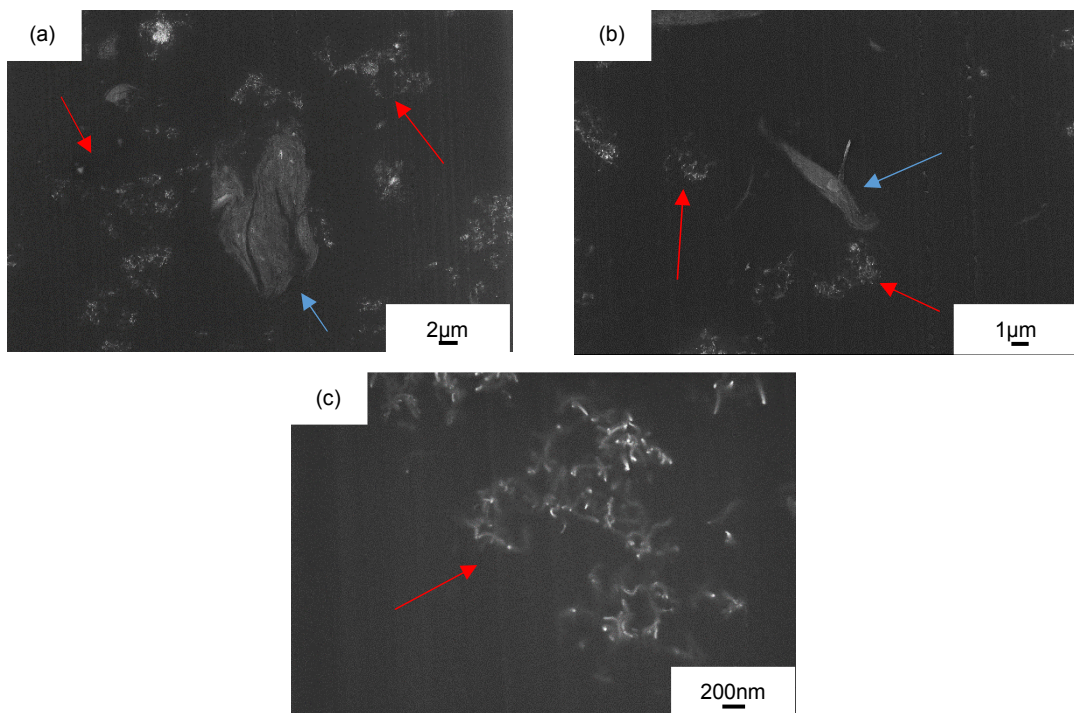


Figura 5.43 Micrografias obtidas por MEV modo transmissão da composição C2S*. (a) 5.000x, (b) 10.000x (c) 50.000x.

A Tabela 5.7 apresenta sucintamente a condutividade elétrica do epóxi e nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

Tabela 5.7 Condutividade elétrica do epóxi e nanocompósitos epóxi/ 0,1%NTCPM e epóxi/ 0,1%NTCPM/ cargas minerais processados via calandragem.

Formulações	Condutividade elétrica
	@ 1Hz (S/m)
C2*	$1,27 \times 10^{-4}$
C2C*	$2,38 \times 10^{-4}$
C2M*	$2,31 \times 10^{-5}$
C2S*	$1,05 \times 10^{-5}$

5.2.1.2.3 Considerações gerais a respeito da caracterização elétrica

A caracterização elétrica dos nanocompósitos basicamente se dividiu em dois grupos. No primeiro, no qual se utilizou os nanotubos de carbono da Nanoarmorphous foram testadas diversas condições de processamento e teores de nanotubos de carbono. No entanto, nenhum dos nanocompósitos no qual se utilizou esse nanotubo de carbono apresentou aumento na condutividade elétrica.

No segundo grupo de amostras utilizou-se nanotubos de carbono da Nanocyl e os nanocompósitos foram produzidos via sonicação de alta energia e calandragem. Para o caso no qual os nanocompósitos foram processados via sonicação de alta energia, utilizou-se diversos teores de nanotubos de carbono, de 0,05% até 0,3% em massa e, com isso, foi possível se determinar a fração volumétrica crítica para a percolação elétrica (θ_c) dessa carga na matriz e o expoente t . A fração volumétrica crítica para a percolação elétrica foi de aproximadamente $1,8 \times 10^{-2}$ em volume, isto é, aproximadamente o valor de fração volumétrica correspondente a um teor em massa de 0,05%, enquanto que o expoente t atingiu o valor correspondente a uma dispersão tridimensional.

Com relação à condutividade elétrica dos nanocompósitos processados via sonicação de alta energia, pode-se concluir que a morfologia e a afinidade química das cargas minerais com a matriz epoxídica e os nanotubos de carbono desempenham um papel fundamental nas propriedades elétricas finais do material. Para todos os nanocompósitos foi observada boa dispersão dos nanotubos de carbono, mas somente nos casos com teor de 0,1% em massa notou-se indícios de aglomeração dos nanotubos de carbono. Observou-se boa dispersão do carbonato de cálcio dos nanocompósitos C1C e C2C, resultando em uma microestrutura que favoreceu a elevada condutividade elétrica nesses nanocompósitos. Para o caso da montmorilonita sódica, observou-se baixa dispersão, porém boa interação física com os nanotubos de carbono, favorecendo boas propriedades elétricas em C1M e C2M. Para os nanocompósitos com sepiolita, apesar de sua boa dispersão e interação física

com os nanotubos de carbono, apenas C2S apresentou melhoria nas propriedades elétricas. Com relação as montmorilonitas modificadas, apenas a montmorilonita 30B apresentou aumento significativo na condutividade elétrica no nanocompósito C2 30B. Nota-se que, quanto maior o teor de nanotubos de carbono menor é a influência da carga mineral nas propriedades finais, de modo que quase todos (exceto C2 20A) os nanocompósitos apresentaram elevada condutividade elétrica quando comparados ao epóxi para 0,1% em massa de nanotubos de carbono.

Para os nanocompósitos processados via calandragem, observou-se baixa dispersão das cargas minerais, uma vez que é possível observar aglomerados que atuam reduzindo a condutividade elétrica do nanocompósito final. No entanto, devido à excelente dispersão dos nanotubos de carbono via calandragem, a condutividade elétrica somente foi sensivelmente reduzida para algumas composições no teor de 0,05% em massa de nanotubos de carbono. O nanocompósito C1C* atingiu condutividade elétrica superior C1*, evidenciando um comportamento sinérgico entre carbonato de cálcio e os nanotubos de carbono na matriz epóxi. Além disso, observou-se um comportamento de aumento na condutividade elétrica e constante dielétrica (capacidade de armazenamento de cargas) em C1*. Para os nanocompósitos com montmorilonita sódica observou-se uma redução acentuada na condutividade elétrica para C1M* que pode estar ligada à baixa dispersão da montmorilonita sódica na matriz. No entanto, para maiores teores de nanotubos de carbono esse efeito de baixa dispersão foi reduzido e o nanocompósito C2M* apresentou aumento na condutividade elétrica, quando comparado a C1M*. Em C1S*, houve significativa elevação na constante dielétrica e manutenção de baixos valores de fator de perda, exemplificando boas características de um material que pode ser utilizado em capacitores. O nanocompósito C2S* apresentou aumento de 3 ordens de grandeza na condutividade elétrica quando comparado ao epóxi, além disso, sua condutividade elétrica foi de aproximadamente $4,83 \times 10^{-4}$ S/m, isto é, o dobro de C1*.

5.2.2 Avaliação das propriedades térmicas dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia

5.2.2.1 DSC do epóxi, nanocompósitos epóxi/NTCPM e epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia

Na Figura 5.44 é apresentada a curva de primeiro aquecimento do epóxi puro. Inicialmente, nessa curva, nota-se um pico endotérmico, que é devido à relaxações entálpicas das cadeias do epóxi. No entanto, ao aumentar-se a temperatura foi observada uma transição exotérmica na região de 110 °C, que é característica de cura residual do material. Devido a esse comportamento, optou-se por realizar um tratamento de pós de cura nos nanocompósitos estudados neste trabalho.

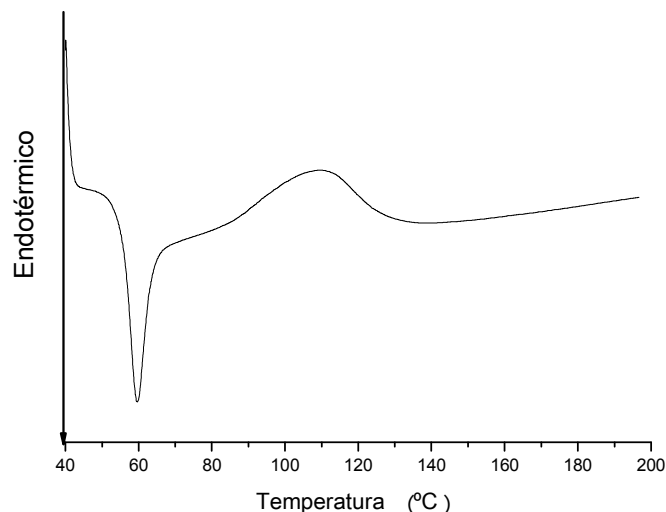


Figura 5.44 Termograma de DSC do primeiro aquecimento do epóxi.

Na Figura 5.45 é apresentada a curva do primeiro aquecimento do epóxi após tratamento de pós cura. Analisando-se a figura, observa-se que no primeiro ciclo de aquecimento não há qualquer indício de cura residual na resina epóxi e dessa forma a transição vítrea pode ser determinada pela inflexão na curva. É importante também pontuar que não há qualquer pico

endotérmico referente a relaxações entálpicas, uma vez que estas ocorreram durante o tratamento de pós cura.

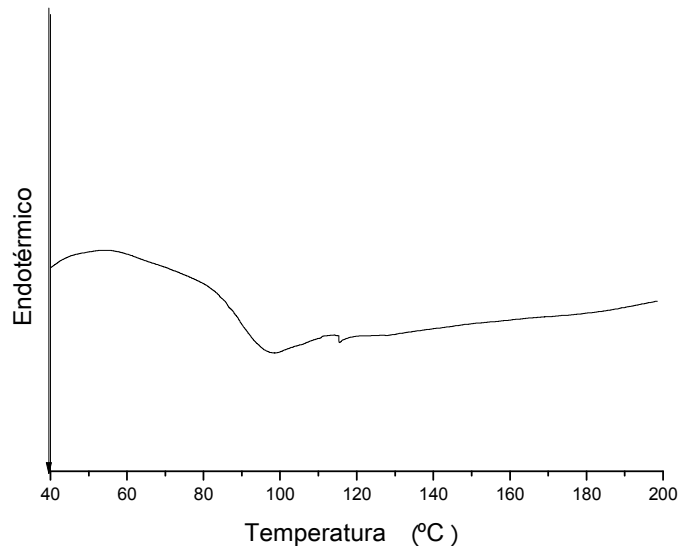


Figura 5.45 Termograma de DSC do primeiro aquecimento do epóxi após tratamento de pós cura.

Quando se trata da análise da transição vítrea de materiais termofixos, e em especial nanocompósitos de termofixos, não existe um consenso claro a respeito de quais variáveis são as que mais afetam as propriedades térmicas finais desses materiais. Segundo Brinson *et al.* [69], a inclusão de nanotubos de carbono podem afetar a T_g do material por meio de dois mecanismos diferentes: no primeiro mecanismo ocorre aumento da T_g devido à criação de uma interfase entre os nanotubos de carbono e a resina epóxi e no segundo mecanismo, ocorre redução da T_g , pois a adição de nanotubos de carbono pode resultar em ligações cruzadas incompletas na rede reticulada, devido à formação de uma interfase epóxi-nanotubos de carbono. Além disso, quanto maior o volume de interfase gerado, maior é o impacto na mobilidade das cadeias do epóxi e por fim nas propriedades mecânicas do nanocompósito.

No entanto, segundo Cividanes *et al.* [70], as propriedades térmicas de nanocompósitos contendo nanotubos de carbono são resultado de diversas variáveis como: aumento ou redução de impedimento estérico que os nanotubos de carbono causam na matriz, maior condutividade térmica dos

nanotubos de carbono do que da matriz, presença de impurezas que podem catalisar ou retardar o processo de cura e a razão de aspecto dos nanotubos de carbono [70].

Para nanocompósitos de epóxi/NTCPM a adição de nanotubos de carbono à matriz epoxídica atuou de diferentes formas resultando em diferentes variações nas propriedades térmicas destes nanocompósitos [25, 71-73]. Por exemplo, a adição de 0,5% em massa de NTCPM no epóxi não ocasionou qualquer aumento na T_g do nanocompósito [71], enquanto que para o mesmo teor de NTCPM o aumento na T_g do nanocompósito em [25] foi de 9,27-13,5°C. Segundo Fidelus [71], para o teor de 0,5% de NTCPM não houve variação na T_g , determinada via $\tan(\delta)$, pois, nesses nanocompósitos ocorreram efeitos de telescópio, nos quais as camadas de nanotubos de carbono deslizam umas sobre as outras e com isso reduziu-se a rigidez da matriz. No entanto esse mesmo teor de NTCPM ocasionou uma redução 30-40°C na T_g dos nanocompósitos estudados por Prolongo *et al.* [72]. Segundo Prolongo *et al.* [72], essa grande redução na T_g pode ter sido ocasionada por 3 fatores: (1) devido à absorção do epóxi e/ou endurecedor pelos nanotubos de carbono, gerando um desbalanceamento da estequiometria da reação, (2) aglomeração dos nanotubos de carbono e formação de vazios na matriz que facilitam a mobilidade molecular do epóxi e com isso reduzem a T_g , ou (3) reação entre os grupos oxiranos por nanotubos de carbono funcionalizados com amina.

A respeito das cargas minerais existe maior consenso a respeito da sua influência nas propriedades térmicas de nanocompósitos de matriz epoxídica. A montmorilonita não modificada não é capaz de catalisar reações de polimerização intragaleria e, por isso, durante a cura sua dispersão não é afetada, enquanto que para montmorilonitas modificadas, a modificação pode resultar em reações de polimerização intragaleria no epóxi, podendo reduzir o tempo de cura do nanocompósito, aumento do espaçamento basal e melhor dispersão do argilomineral, gerando estruturas intercaladas ou esfoliadas [43,73]. Dessa forma, a transição vítrea é dependente da boa adesão interfacial da matriz epóxi com a montmorilonita ou de uma boa dispersão que

resulte na restrição da mobilidade molecular das cadeias poliméricas (efeitos de impedimento estérico e/ou confinamento das cadeias poliméricas entre lamelas dos argilominerais ou entre os nanotubos de carbono) [71,74].

Devido a todas essas variáveis que podem influenciar a cura dos nanocompósitos optou-se por estudar essa variável utilizando o método de Kissinger [75-76].

No método de Kissinger, a energia de ativação pode ser obtida por meio da Equação 5.2, calculando-se o coeficiente angular da reta, onde, β é a taxa de aquecimento absoluta, T_p é a temperatura absoluta de pico exotérmico do nanocompósito para cada uma das taxas de aquecimento estudadas, E_a é a energia de ativação (J/mol) e R é a constante universal dos gases perfeitos ($R=8,31$ J/mol.K).

$$\left[\frac{d[\ln(\frac{\beta}{T_p^2})]}{d(\frac{1}{T_p})} \right] = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \quad (5.2)$$

Na Figura 5.46 são apresentadas 3 curvas de aquecimento do epóxi sob diferentes taxas de aquecimento. Essa figura apenas exemplifica que sob diferentes taxas de aquecimento a taxa de reação de cura do epóxi é diferente, e quanto maior a taxa de aquecimento maior é a temperatura do pico exotérmico (T_p) [75-76].

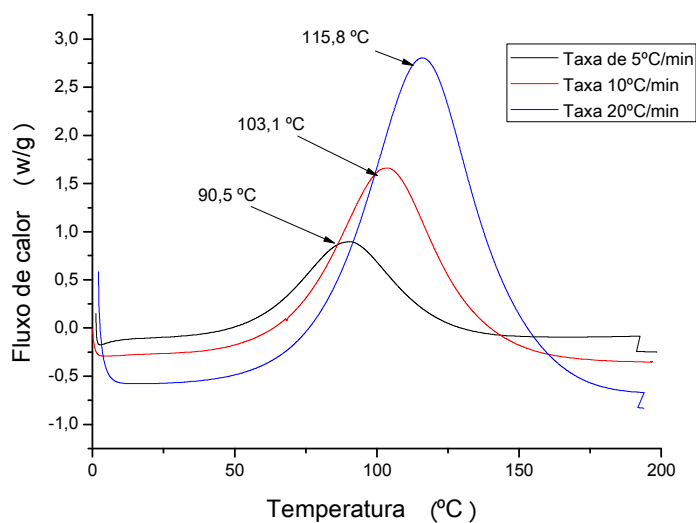


Figura 5.46 Termogramas de DSC do epóxi sob diferentes taxas de aquecimento.

A Tabela 5.8 apresenta a compilação da energia de ativação do epóxi e dos nanocompósitos compostos de 0,1% em massa de nanotubos de carbono. Inicialmente foram estudadas apenas essas composições, pois nelas era esperado maior influência na alteração da energia de ativação. No entanto, como apresentado pela Tabela 5.8, não ocorreram variações significativas na energia de ativação dos nanocompósitos que mostrasse algum efeito de aceleração ou retardamento da cura pela adição dos nanotubos de carbono ou cargas minerais. Tal fato pode ser devido às baixas concentrações de nanotubos de carbono e de cargas minerais presentes nos nanocompósitos, uma vez que, segundo resultados anteriores, alterações significativas na energia de ativação no epóxi somente ocorreram para adições de 3% em massa de montmorilinita [73] e 0,5% em massa de nanotubos de carbono [72].

Tabela 5.8 Energia de ativação do epóxi e dos nanocompósitos compostos de 0,1% em massa de nanotubos de carbono.

Composições	Energia de ativação (kJ/mol)
Epóxi	32,4
C2	31,0
C2C	32,7
C2M	31,4
C2S	31,6
C2 20A	31,2
C2 30B	31,0

As Figuras 5.47 e 5.48 apresentam as curvas de primeiro aquecimento do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM e epóxi/NTCPM/cargas minerais contendo, respectivamente, 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono. A Figura 5.49 apresenta as curvas de primeiro aquecimento do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais.

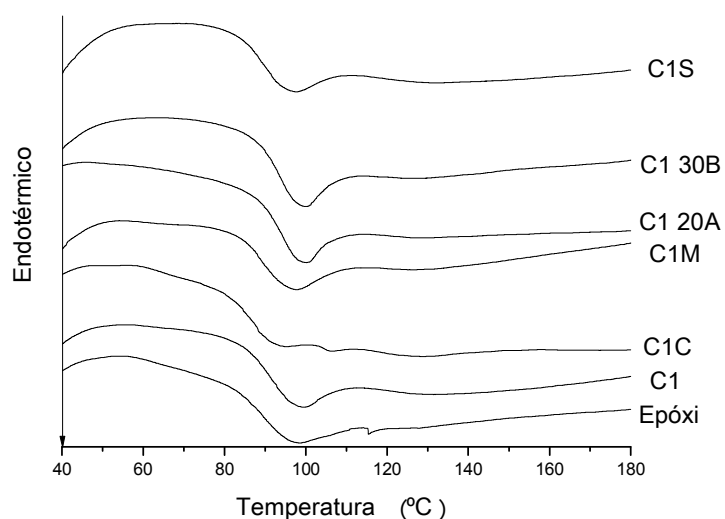


Figura 5.47 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,05% em massa de nanotubos de carbono.

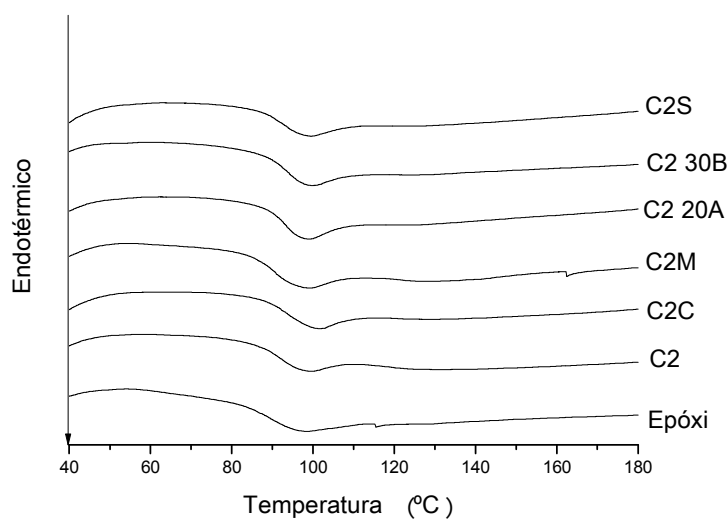


Figura 5.48 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,1% em massa de nanotubos de carbono.

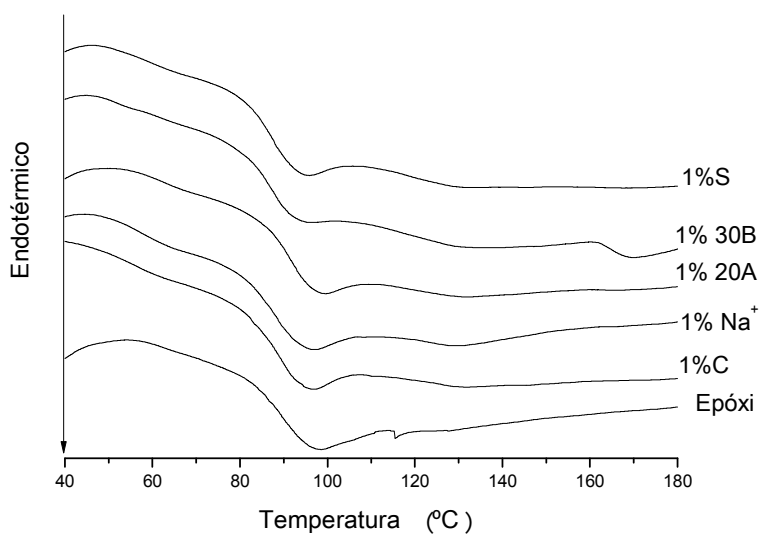


Figura 5.49 Curva de primeiro aquecimento epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais.

Analisando-se inicialmente a Figura 5.47 pode-se notar que as formas das curvas do primeiro aquecimento são similares para todos os materiais. Isto é, aparentemente a adição de 0,05% em massa de nanotubos de carbono e 1% em massa de cargas minerais não influenciou significativamente a T_g dos nanocompósitos. Observou-se um efeito sinérgico nos nanocompósitos C1 20A

e C1 30B, isto é, os nanocompósitos compostos de epóxi com 1% em massa de montmorilonita 20A (1% 20A) e 1% em massa de montmorilonita 30B (1% 30B) apresentaram uma tendência de aumento na T_g da ordem de 3,5 °C e 2 °C, respectivamente, quando comparados ao epóxi. Enquanto que, para os respectivos nanocompósitos nos quais se adicionou 0,05% em massa de nanotubos de carbono, C1 20A e C1 30B, a tendência no aumento na T_g foi de 4 °C, quando comparados ao epóxi puro. Uma vez que, não foram observadas alterações nas energias de ativação desses nanocompósitos, uma possível explicação para o aumento da T_g nesses nanocompósitos é que a dispersão dos nanotubos de carbono e montmorilonitas geraram impedimento estérico para as cadeias do epóxi se movimentar ocasionando o aumento da T_g [69].

Com relação à Figura 5.48, pode-se notar que a adição de um maior teor de nanotubos de carbono levou a modificações mais significativas na T_g , de modo, que o nanocompósito C2 apresentou uma tendência de aumento na T_g de 1,5 °C quando comparado ao nanocompósito C1 e 2,5 °C quando comparado à resina epóxi. Para C2C houve um efeito sinérgico entre os nanotubos de carbono e o carbonato de cálcio ocasionando uma tendência de aumento na T_g de 4,6°C quando comparado ao epóxi puro, 2,1 °C quando comparado ao nanocompósito C2 e 4,1 °C quando comparado ao nanocompósito composto de epóxi e 1% em massa de carbonato de cálcio (1%C). Observa-se que, ambos os nanocompósitos C1C e C2C apresentaram boa dispersão do carbonato de cálcio e nanotubos de carbono (Figuras 5.19 e Figuras 5.29, respectivamente). No entanto, a redução da mobilidade da cadeia epoxídica pelos nanotubos de carbono e carbonato de cálcio, que ocasionou aumento na T_g do nanocompósito, apenas ocorreu para maior teor de nanotubos de carbono.

Comparando-se as T_g 's dos nanocompósitos C2 20A e C2 30B com os respectivos nanocompósitos com 0,05% em massa de nanotubos de carbono, C1 20A e C1 30B, nota-se que a adição de maior teor de nanotubos de carbono ao nanocompósito não ocasionou modificação adicional na T_g . Isto é, o efeito de impedimento estérico pode ter sido reduzido devido à aglomeração dos nanotubos de carbono.

Os nanocompósitos constituídos de montmorilonita sódica e nanotubos de carbono, C1M e C2M, apesar de terem maior afinidade com os nanotubos de carbono, como apresentado pelas Figuras 5.20 e 5.30, no entanto, não apresentaram aumento na T_g . No nanocompósito C1M praticamente não houve alteração na T_g , quando comparado ao epóxi e para C2M a tendência de aumento na T_g foi de apenas 1,7°C. Uma possível explicação para essa baixa influência da montmorilonita sódica na matriz epóxi quando comparado as demais montmorilonitas, é que devido à ausência de tratamento superficial na montmorilonita sódica, que aumentaria o espaçamento basal do argilomineral, e a sua baixa dispersão da montmorilonita sódica na matriz epoxídica, fazem com que o efeito de impedimento estérico da mesma seja pequeno, menor que o das outras montmorilonitas que possuem modificadores.

Por fim, o nanocompósito constituído de sepiolita e nanotubos de carbono apresentou apenas aumento na T_g para o teor de 0,1% em massa de nanotubos (C2S), isto é, uma tendência de aumento de aproximadamente 3°C na T_g quando comparado a, C1S, 1%S e ao epóxi. É interessante notar que para esse caso, também observou-se significantes aumentos na condutividade elétrica do nanocompósito uma vez que os nanotubos de carbono auxiliaram a dispersão da sepiolita. Dessa forma, aumentou-se o efeito do impedimento estérico e restrição da movimentação das cadeias do epóxi, que resultou em um aumento da T_g . A Tabela 5.9 apresenta a compilação dos dados de T_g das composições estudadas.

Segundo a ASTM 1356-08, que contém os procedimentos para análise de T_g de materiais semicristalinos e amorfos, pode-se determinar que os desvios de repetibilidade e reprodutibilidade para a matriz epóxi são respectivamente, 2,77 °C e 5,17 °C, isto é, segundo a ASTM 1356-08 os resultados de T_g dos nanocompósitos apresentados na Tabela 5.9 são estatisticamente iguais (a um nível de confiança de 95%), mesmo analisando-se triplicadas de diferentes bateladas destes nanocompósitos.

Tabela 5.9 Compilação dos dados de T_g das composições estudadas

Composições	T_g (°C)
Epóxi	89,0 ± 0,8
C1	90,1 ± 2,4
C1C	88,7 ± 2,5
C1 Na⁺	88,8 ± 0,8
C1 20A	93,8 ± 0,2
C130B	93,3 ± 0,1
C1S	88,8 ± 0,1
C2	91,5 ± 1,6
C2C	93,6 ± 2,5
C2 Na⁺	90,7 ± 0,1
C2 20A	93,7 ± 2,1
C2 30B	94,1 ± 0,6
C2S	92,2 ± 0,1
1% C	89,5 ± 0,8
1% Na⁺	89,9 ± 2,4
1% S	89,3 ± 2,2
1% 20A	92,5 ± 0,5
1% 30B	91,1 ± 4,2

5.2.2.2 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos

Nas Figuras 5.50 e 5.51 são apresentadas as análises termogravimétricas do epóxi e dos nanocompósitos com 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono, respectivamente. Para o caso do epóxi, a medida que se eleva a temperatura, inicia-se a decomposição dos fins de cadeia e somente para maiores temperatura ocorre a degradação de cadeias principais [74]. Para o caso do epóxi foi obtido um valor de temperatura de início de degradação de 355,7 °C e um resíduo a 800 °C de 7,49%.

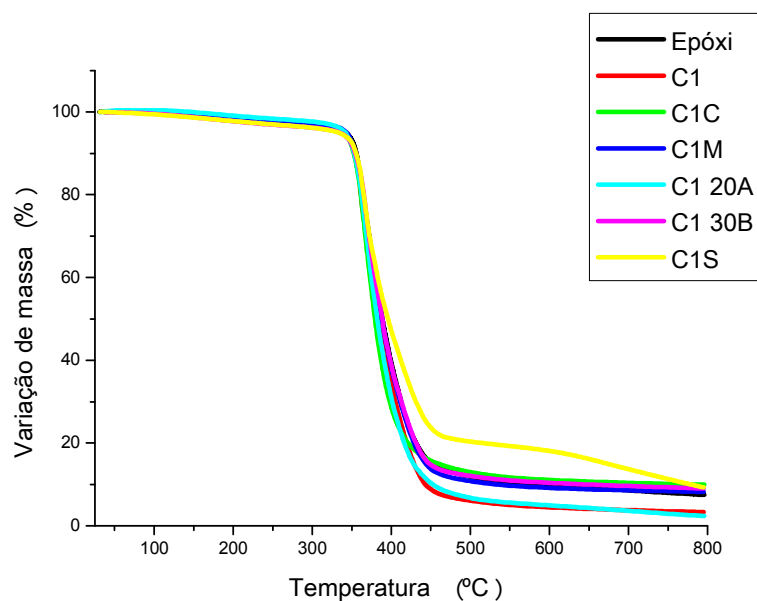


Figura 5.50 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,05% em massa de nanotubos de carbono.

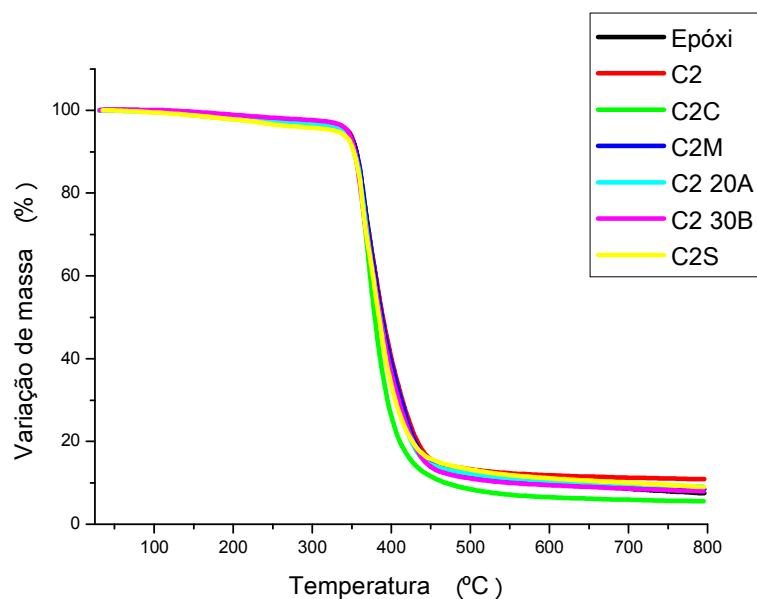


Figura 5.51 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos estudados com 0,1% em massa de nanotubos de carbono

Com relação à variação de massa *versus* temperatura para os nanocompósitos de epóxi/ NTCPM, existem dois mecanismos que podem atuar

aumentando ou reduzindo a temperatura de início de degradação (T_{onset}). Os nanotubos de carbono dispersos na matriz podem retardar a degradação, pois, possuem elevada condutividade térmica e com isso dissipam mais energia, impedindo a degradação da matriz [75-76]. Por outro lado, segundo Esmizadeh *et al.* e Puglia *et al.* [77-78], a elevada condutividade térmica e área superficial dos nanotubos de carbono facilitam a dissipação de calor no nanocompósito e, com isso, podem levar a menores temperaturas de início de decomposição.

Para os nanocompósitos C1, C1C, C1M, C1S obteve-se um aumento da ordem de 2-3 °C na temperatura de início de degradação, quando comparado à matriz epóxi. Esse aumento está associado à capacidade dos nanotubos de carbono serem capazes de dissipar o calor de forma mais eficiente e dessa protegerem a matriz e, com isso, aumentarem a resistência térmica da mesma. Além disso, as cargas minerais cerâmicas por possuírem baixa condutividade térmica, atuam como barreiras e também aumentam a resistência térmica do nanocompósito [24,74]. Para as composições C1 20A e C1 30B a modificação da montmorilonita levou à uma redução na estabilidade térmica da argila e, por isso, não foram observadas modificações significativas na temperatura de início de degradação desses nanocompósitos [51].

Comportamento semelhante foi observado nas composições C2, C2C, C2M e C2S, nas quais houve um pequeno aumento na temperatura de início de degradação, quando comparado aos nanocompósitos com 0,05% de nanotubos de carbono. Esse aumento na resistência térmica dos nanocompósitos está associado a proteção induzida pelos nanotubos de carbono e cargas minerais. Nos nanocompósitos C2 20A e C2 30B foram observados pequenos aumentos na resistência térmica, devido ao maior teor de nanotubos de carbono que auxiliam na dissipação de calor e, assim, protegem a matriz, contrabalanceando a redução da estabilidade térmica induzida por essas argilas modificadas.

A Figura 5.52 apresenta a análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais. Todos os nanocompósitos apresentaram aumento na temperatura de início de degradação, confirmando a eficiência de barreira que as cargas minerais possuem e que deslocam a

temperatura de início de degradação para maiores temperaturas. Para os nanocompósitos 1% 20A e 1% 30B, esse comportamento também foi observado, no entanto, para os casos nos quais houve a adição simultânea de nanotubos de carbono com MMT 20A ou MMT 30B observou-se pequeno aumento na resistência térmica apenas para os teores de 0,1% de nanotubos de carbono.

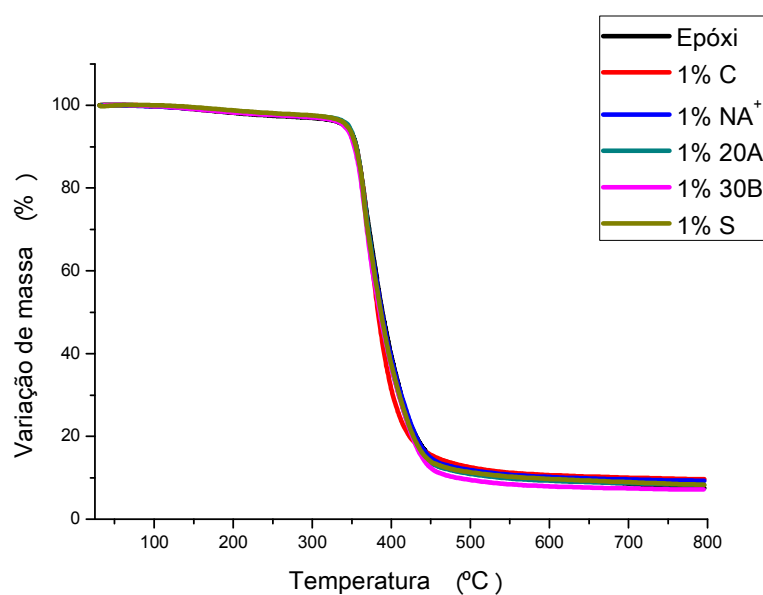


Figura 5.52 Análise termogravimétrica do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/ cargas minerais.

A Tabela 5.10 apresenta a compilação dos dados da análise termogravimétrica das composições estudadas. Apesar de ser ter sido notada uma tendência de aumento na resistência térmica dos nanocompósitos pela adição de nanotubos de carbono e cargas minerais, segundo a ASTM E2550 – 11, valores de T_{onset} que apresentem aumento menor do que 6 °C estão incluídos dentro da faixa do desvio padrão de repetibilidade.

Tabela 5.10 Compilação dos dados da análise termogravimétrica das composições estudadas

Composições	T_{onset} (°C)	Resíduo (%)
Epóxi	355,7	7,49
C1	357,6	3,32
C1C	358,6	9,93
C1M	357,1	8,22
C1S	359,9	9,24
C1 20A	355,6	6,99
C1 30B	355,8	9,07
C2	360,5	10,92
C2C	361,0	5,56
C2M	359,0	8,39
C2S	359,7	8,98
C2 20A	357,7	9,11
C2 30B	356,1	7,98
1%C	357,0	9,66
1% Na+	359,9	9,27
1%S	362,0	8,31
1% 20A	357,6	8,27
1% 30B	363,7	7,17

5.2.3 Avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas do epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia

A Figura 5.53 apresenta a curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan(\delta)$ versus temperatura para a resina epóxi. A partir desse ensaio é possível obter informações a respeito do comportamento mecânico e térmico do

material, correlacionando o módulo de armazenamento a 23°C com o módulo elástico e, pode-se ainda, determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) por meio do pico de $\tan(\delta)$.

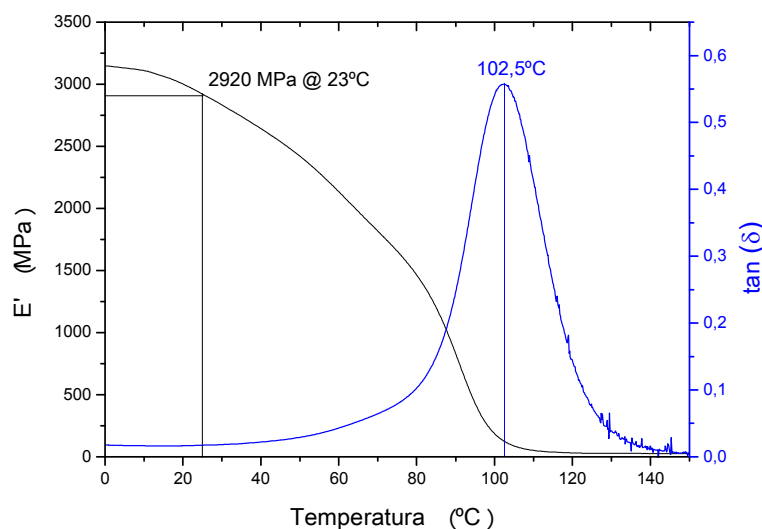


Figura 5.53 Curvas de módulo de armazenamento e $\tan(\delta)$ versus temperatura para o epóxi.

As Figuras 5.54 e 5.55 apresentam o de módulo de armazenamento a 23°C e T_g do epóxi e dos nanocompósitos estudados.

Analisando-se a média dos módulos de armazenamento a 23°C das composições é possível notar que o epóxi assumiu um valor de 2800 MPa. Para os nanocompósitos contendo somente nanotubos de carbono, observa-se que a adição de 0,05% em massa de nanotubos de carbono não ocasionou aumento significativo no módulo de armazenamento. Um aumento significativo no módulo de armazenamento a 23°C foi somente observado para o nanocompósito C2.

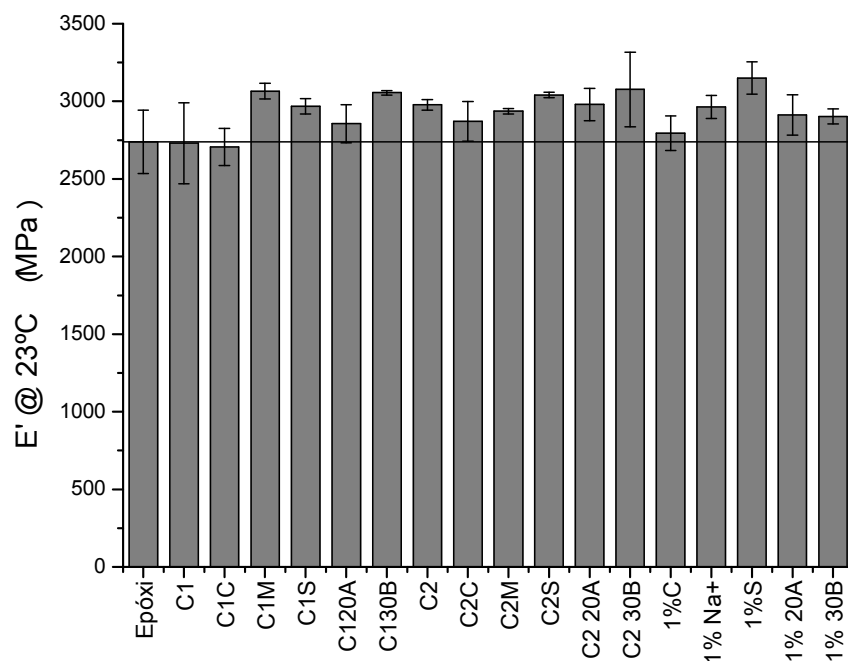


Figura 5.54 Módulo de armazenamento a 23°C para o epóxi, nanocompósitos epóxi/ NTCPM e epóxi/ NTCPM/ cargas minerais.

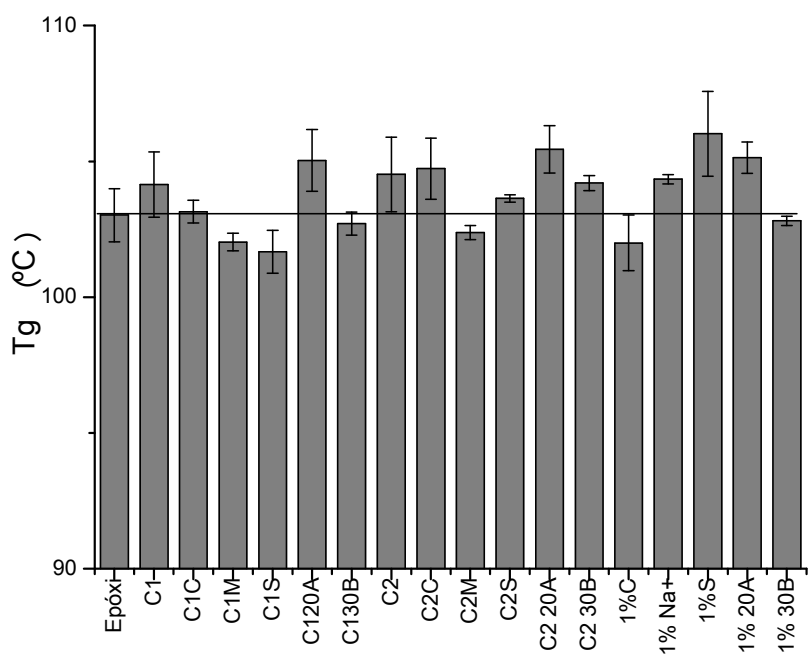


Figura 5.55 Compilação dos dados de T_g para o epóxi, nanocompósitos epóxi/ NTCPM e epóxi/ NTCPM/ cargas minerais.

Segundo Chen *et al.* [79], existem correlações entre as propriedades elétricas, mecânicas e o teor/morfologia dos nanotubos de carbono em um nanocompósito, de modo que 4 tipos diferentes de nanocompósitos podem ser formados. Na Figura 5.56 são apresentados os 4 tipos de morfologias de nanocompósitos sugeridas, sendo que a concentração dos nanotubos de carbono aumenta do tipo 1 para o tipo 4, e as flechas azuis e vermelhas representam o fluxo de corrente elétrica e a direção de aplicação da força, respectivamente.

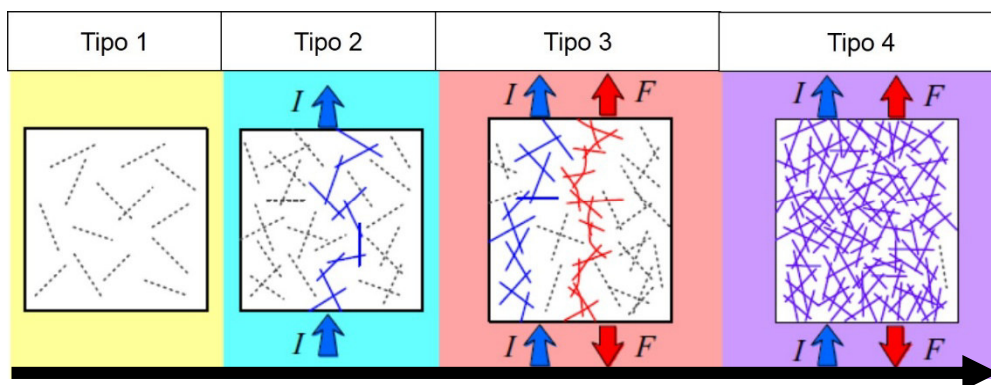


Figura 5.56 Modelo de correlação entre propriedades elétricas, mecânicas versus concentração dos nanotubos de carbono. Adaptado de [79].

No tipo 1, o nanocompósito obtido tem baixíssima condutividade elétrica, que é dependente apenas das relaxações dipolares da matriz, sendo que os nanotubos de carbono não são capazes de transferir tensão para a matriz, assim, não ocorre aumento nas propriedades mecânicas. O tipo 2, é um nanocompósito que está no limiar de percolação elétrica, isto é, existe conectividade entre os nanotubos de carbono e, com isso, há aumento na condutividade elétrica, no entanto, a eficiência na transferência de tensão pelos nanotubos de carbono é muito baixa. No tipo 3, o nanocompósito possui teor de nanotubos de carbono superior ao do limiar de percolação elétrica e, por isso, a condutividade elétrica é maior que a do tipo 2, além disso, a maior conectividade entre os nanotubos de carbono possibilita maior transferência de tensão da matriz para os nanotubos. No nanocompósito tipo 3 o mecanismo de

transferência de tensão ocorre preferencialmente pela flexão dos nanotubos de carbono. Por fim, o tipo 4 é o nanocompósito com maior teor de nanotubos de carbono e, por isso, apresenta maior condutividade e maior eficiência de transferência de tensão da matriz epóxi para os nanotubos de carbono. Neste nanocompósito, a transferência de tensão ocorre preferencialmente na direção longitudinal dos nanotubos de carbono, alongando-se os nanotubos de carbono.

Uma vez que, o volume crítico de percolação elétrica é aproximadamente o teor de 0,04% em massa de nanotubos de carbono, é esperado que o nanocompósito C1 se enquadre como um nanocompósito do tipo 2, enquanto que o nanocompósito C2 apresente comportamentos mecânico e elétrico semelhante ao tipo 3. No nanocompósito C1 não se observou alteração na T_g e tampouco no módulo de armazenamento a 23 °C, enquanto que para C2 houve uma tendência de aumento no módulo de armazenamento e aumento de 1,5 °C na T_g quando comparado ao epóxi.

Para os nanocompósitos 1%C e C1C não foram observadas quaisquer modificações no módulo de armazenamento a 23 °C, enquanto que para C2C observou-se um pequeno aumento no módulo de armazenamento a 23 °C. Somente foi observado um aumento na T_g de 1,7 °C para o nanocompósito C2C. Comparando-se os nanocompósitos epóxi/ NTCPM/ carbonato de cálcio com epóxi/NTCPM existe uma tendência dos nanocompósitos C1C e C2C apresentarem menores propriedades mecânicas que C1 e C2, respectivamente, pois apresentam uma microestrutura que desfavorece a transferência de esforço das cargas para a matriz. Nessa microestrutura, foram observadas regiões ricas em nanotubos de carbono e outras regiões sem a presença de nanotubos de carbono e com apenas carbonato de cálcio, dessa forma, a eficiência de transferência de esforço dos nanotubos de carbono foi levemente reduzida.

Analisando-se os nanocompósitos 1%Na⁺ (2963 MPa) e C1M (3075 MPa), pode-se notar que apenas a adição de montmorilonita no nanocompósito 1%Na⁺ tem capacidade de aumentar o módulo de armazenamento a 23 °C, quando comparado ao epóxi (2800 MPa), enquanto que no nanocompósito

C1M houve sinergia entre os nanotubos de carbono e a montmorilonita sódica, e com isso o aumento no módulo de armazenamento do nanocompósito, quando comparado ao da resina epóxi. A montmorilonita é um argilomineral lamelar de grande razão de aspecto, quando comparada ao carbonato de cálcio e este fato faz com que mesmo não bem dispersa (Figura 5.20) ainda é capaz de melhorar sensivelmente o caráter de reforço nos nanocompósitos [80]. No entanto, para o nanocompósito C2M (2936 MPa), nota-se nas micrografias da Figura 5.30 que, apesar da boa interação da montmorilonita sódica com os nanotubos de carbono, esta se encontra aglomerada, e que a dispersão dos nanotubos de carbono em certas regiões foi prejudicada. Com isso, foi reduzido o caráter de reforço dos nanotubos de carbono, resultando em um módulo de armazenamento menor, quando comparado ao nanocompósito C1M. Com relação a T_g , somente o nanocompósito 1% Na⁺ apresentou aumento na T_g de 1,3 °C, enquanto que C1M e C2M apresenta uma pequena redução na T_g quando comparado ao epóxi.

Para os nanocompósitos com montmorilonita 20A, observou-se uma tendência de aumento no módulo de armazenamento a 23 °C para os nanocompósitos 1% 20A, C1 20A e C2 20A, quando comparados ao epóxi. Para os nanocompósitos 1% 20A, C1 20A e C2 20A, observou também um aumento na T_g desses nanocompósitos da ordem 2 °C, quando comparados ao epóxi.

Para os nanocompósitos com montmorilonita 30B, observou-se uma tendência de aumento no módulo de armazenamento para os nanocompósitos 1%30B, C1 30B e C2 30B, sendo que o nanocompósito que apresentou melhor desempenho foi C1 30B. Em C1 30B, houve um efeito sinérgico para o aumento do módulo de armazenamento, devido à maior afinidade da montmorilonita 30B com a matriz epóxi e a boa dispersão dos nanotubos de carbono, como mostrado pelas microestruturas da Figura 5.22. Para C2 30B, apesar dos nanotubos de carbono estarem bem dispersos, houve uma redução no efeito de reforço do nanocompósito. Nos nanocompósitos 1% 30B e C1 30B não se observou variação da T_g , quando comparado, ao epóxi, enquanto que para C2 30B o aumento foi de aproximadamente 1,2 °C.

Para os nanocompósitos com sepiolita, observou-se que devido à elevada razão de aspecto da sepiolita, o nanocompósito de epóxi com 1% de sepiolita, 1%S, apresentou tendência de aumento no módulo de armazenamento, quando comparado ao epóxi. Para os nanocompósitos C1S e C2S também observou-se essa tendência, no entanto, os aumentos foram levemente menores do que o do nanocompósito 1%S. Nestes nanocompósitos, observou-se que 1%S aumento na T_g de 4°C e no nanocompósito C1S houve uma pequena redução da T_g .

Por fim, comparando-se os dados de T_g obtidos via DMA e com os obtidos via DSC, observa-se um deslocamento da transição vítrea dos nanocompósitos em cerca de 14°C para cima. No entanto, essa diferença de T_g determinada entre duas técnicas diferentes já era esperada, uma vez que foram utilizadas taxas de aquecimento diferentes entre elas, para DSC 10°C/min e para DMA 3°C/min. Além disso, a T_g determinada via DMA foi obtida por meio de $\tan(\delta)$, isto é, o ponto de máximo da razão entre o módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E''). Enquanto que, pela técnica de DSC, a T_g foi determinada pelo máximo de inflexão da curva de fluxo de calor *versus* temperatura.

A Tabela 5.11 apresenta a compilação do módulo de armazenamento a 23°C (E') e a T_g determinada via $\tan(\delta)$ do epóxi e dos nanocompósitos estudados.

Tabela 5.11 Compilação de E' a 23°C e a T_g determinada via $\tan(\delta)$ do epóxi e nanocompósitos estudados.

Formulação	E' @23°C (MPa)	T_g (°C)
Epóxi	2800 ± 204	103,0 ± 1,0
C1	2831 ± 261	104,1 ± 1,2
C1C	2768 ± 119	103,1 ± 0,4
C1M	3075 ± 50	102,0 ± 0,3
C1S	2967 ± 49	101,7 ± 0,8
C1 20A	2922 ± 122	105,0 ± 1,1
C1 30B	3054 ± 14	102,7 ± 0,4
C2	2977 ± 34	104,5 ± 1,4
C2C	2824 ± 127	104,7 ± 1,1
C2M	2936 ± 18	102,4 ± 0,3
C2S	3040 ± 18	103,6 ± 0,1
C2 20A	2979 ± 103	105,4 ± 0,9
C2 30B	2939 ± 240	104,2 ± 0,3
1%C	2794 ± 112	102,0 ± 1,0
1%Na ⁺	2963 ± 75	104,3 ± 0,2
1%S	3160 ± 103	106,0 ± 1,6
1%20A	2969 ± 128	105,1 ± 0,6
1%30B	2902 ± 50	102,8 ± 0,2

5.2.4 Avaliação das propriedades mecânicas da resina epóxi e dos nanocompósitos epóxi/NTCPM/ cargas minerais processados via sonicação de alta energia.

A Figura 5.57 apresenta o módulo elástico em flexão para o epóxi e os nanocompósitos estudados. Observa-se que, o epóxi apresentou módulo

elástico em flexão médio de 2,71 GPa. Com a adição de nanotubos de carbono houve uma tendência de aumento no módulo elástico em flexão, de modo que o nanocompósito C1 apresentou maior módulo elástico que o epóxi e o C2 apresentou maior módulo elástico em flexão que C1. Esse aumento no módulo elástico é decorrente da formação de regiões de epóxi-nanotubos de carbono que impedem a movimentação das cadeias do epóxi e com isso geram maior rigidez na matriz [69].

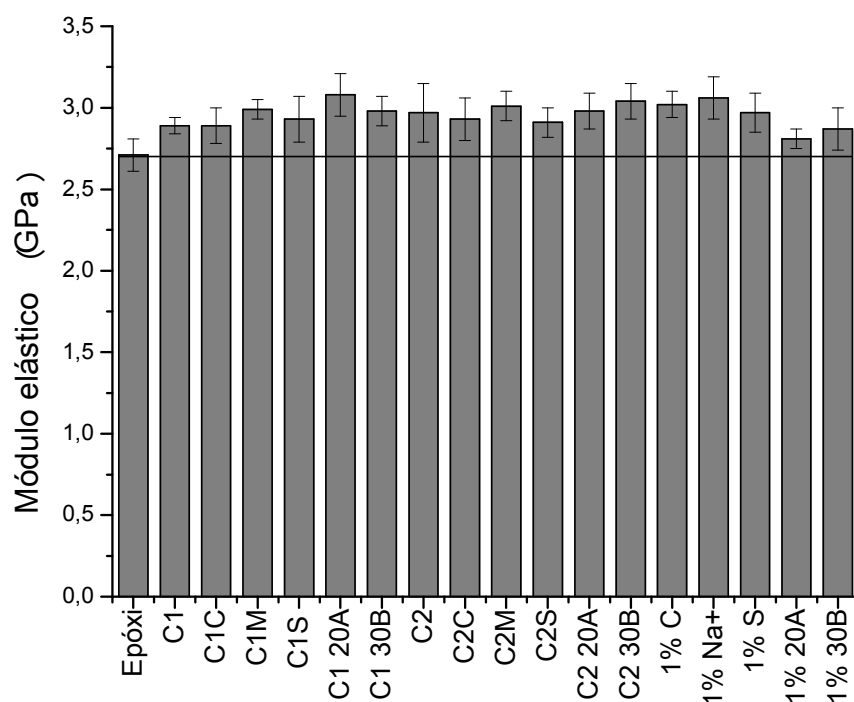


Figura 5.57 Módulo elástico em flexão para o epóxi e nanocompósitos estudados.

Com relação ao comportamento mecânico dos nanocompósitos nos quais se utilizou carbonato de cálcio, observou-se uma tendência no aumento do módulo elástico em 1%C, C1C e C2C. Apesar da morfologia dos nanocompósitos C1C e C2C apresentar a formação de regiões ricas em nanotubos de carbono e ricas em carbonato de cálcio, estas não impactaram no efeito de reforço do nanocompósitos durante o ensaio de flexão em 3 pontos.

Para os nanocompósitos com montmorilonita sódica, como: 1%Na⁺, C1M e C2M, observou-se a tendência de aumento do módulo elástico pela adição do argilomineral e dos nanotubos de carbono. Observou-se ainda que, os nanocompósitos 1%Na⁺, C1M e C2M apresentaram comportamentos semelhantes, isto é, o efeito de confinamento das cadeias do epóxi pelos nanotubos de carbono e montmorilonita sódica foram equivalentes.

Para os nanocompósitos de epóxi com montmorilonita 20A, ocorreu um efeito sinérgico da adição do nanotubo de carbono, uma vez que os nanocompósito C1 20A e C2 20A apresentaram uma tendência no aumento do módulo elástico em flexão maior do que no nanocompósito 1% 20A. Nesses nanocompósitos o efeito de confinamento e a restrição das cadeias pelos nanotubos de carbono e montmorilonita 20A foram mais eficientes do que para o nanocompósitos 1% 20A.

Os nanocompósitos 1% 30B, C1 30B e C2 30B apresentaram tendência no aumento do módulo elástico, quando comparados ao epóxi, e as maiores tendências foram observadas para os nanocompósitos C1 30B e C2 30B. Pelas micrografias 5.22 (C1 30B) e 5.32 (C2 30B) pode-se notar que os nanotubos de carbono estão bem dispersos na matriz e isso possibilitou um maior confinamento das cadeias poliméricas e o aumento do módulo elástico dos nanocompósitos.

Por fim, nos nanocompósitos 1%S, C1S e C2S também se observou uma tendência de aumento no módulo elástico, ou seja, o efeito de reforço dos nanotubos de carbono e da sepiolita foram equivalentes, mas não houve efeito sinérgico para aumento do módulo elástico.

As Figuras 5.58 e 5.59 apresentam, respectivamente, a tensão de ruptura e a alongação na ruptura em flexão para o epóxi e nanocompósitos estudados. A Tabela 5.12 apresenta a compilação dos dados de flexão para o epóxi e nanocompósitos estudados.

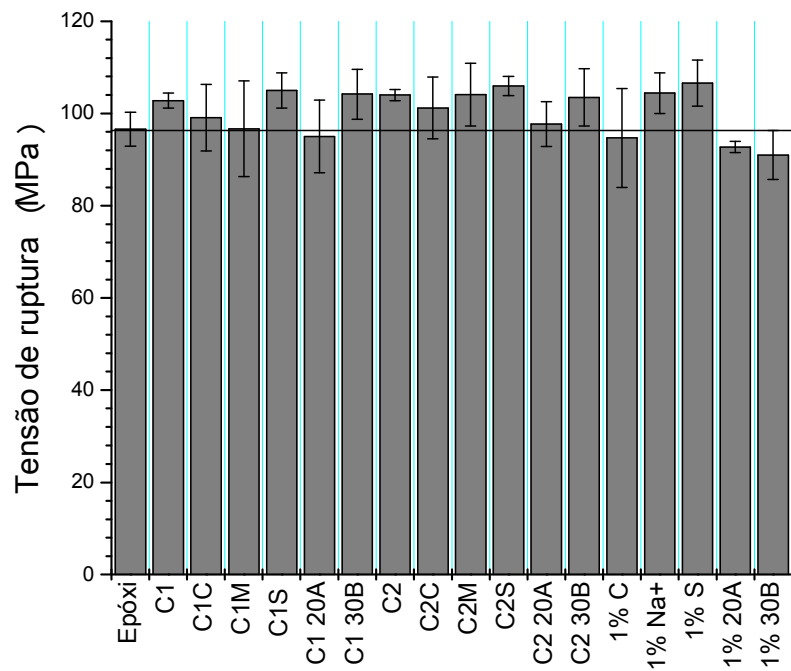


Figura 5.58 Tensão de ruptura em flexão para o epóxi e os nanocompósitos estudados.

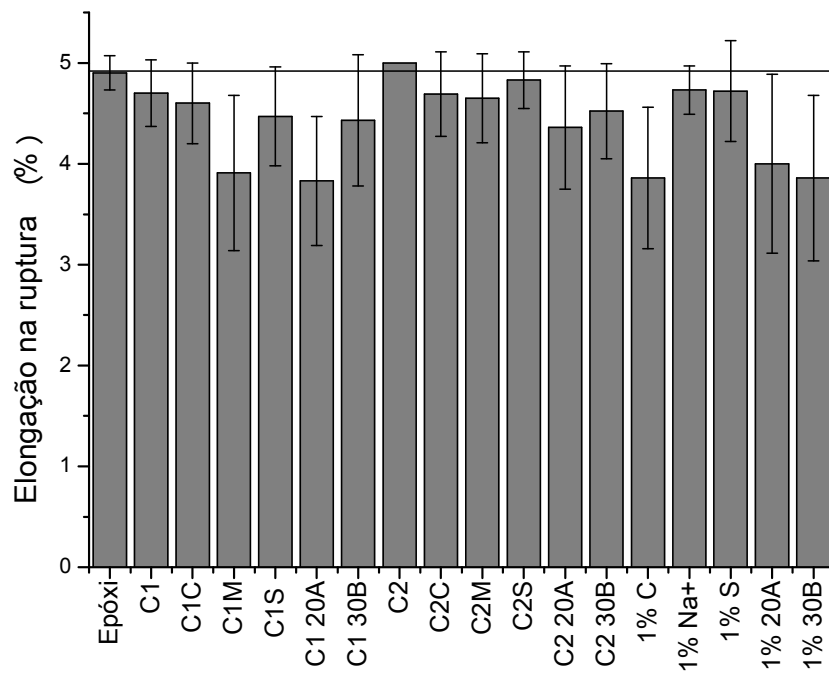


Figura 5.59 Elongação na ruptura em flexão para epóxi e os nanocompósitos estudados.

Tabela 5.12 Compilação dos dados de flexão para o epóxi e os nanocompósitos estudados.

Formulação	Módulo elástico (GPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação (%)
Epóxi	2,71 ± 0,10	96,6 ± 3,7	4,9 ± 0,17
C1	2,89 ± 0,05	102,8 ± 1,6	4,7 ± 0,33
C1C	2,89 ± 0,11	99,1 ± 7,2	4,6 ± 0,40
C1M	2,99 ± 0,06	96,7 ± 10,4	3,91 ± 0,77
C1S	2,93 ± 0,14	105,0 ± 3,8	4,47 ± 0,49
C1 20A	3,08 ± 0,13	95,0 ± 7,9	3,83 ± 0,64
C1 30B	2,98 ± 0,09	104,2 ± 5,4	4,43 ± 0,65
C2	2,97 ± 0,18	104,0 ± 1,2	5,00 ± 0*
C2C	2,93 ± 0,13	101,2 ± 6,7	4,69 ± 0,42
C2M	3,01 ± 0,09	104,1 ± 6,8	4,65 ± 0,44
C2 S	2,91 ± 0,09	106,0 ± 2,1	4,83 ± 0,28
C2 20A	2,98 ± 0,11	97,7 ± 4,9	4,36 ± 0,61
C2 30B	3,04 ± 0,11	103,5 ± 6,2	4,52 ± 0,47
1% C	3,02 ± 0,08	94,7 ± 10,7	3,86 ± 0,70
1% Na⁺	3,06 ± 0,13	104,4 ± 4,4	4,73 ± 0,24
1% S	2,97 ± 0,12	106,6 ± 5,0	4,72 ± 0,50
1% 20A	2,81 ± 0,06	92,7 ± 15,2	4,00 ± 0,88
1% 30B	2,87 ± 0,13	91,0 ± 5,3	3,86 ± 0,82

*valores com erro igual a 0 são amostras nas quais não houve ruptura de nenhuma das amostras analisadas.

Pelas Figuras 5.58 e 5.59 observa-se que nos nanocompósitos C1 e C2 houve uma tendência no aumento da resistência à ruptura desses nanocompósitos, quando comparados ao epóxi. No caso do nanocompósito C2, os nanotubos de carbono tenacificaram a matriz, uma vez que para a

composição C2 nenhum dos corpos de prova fraturou até a elongação de 5%. No entanto, para a matriz epoxídica, apenas um dos corpos de prova fraturou antes da deformação de 5%. Subhani *et al.* [81] observaram comportamento semelhante ao das composições C1 e C2, isto é, o aumento da tenacidade da matriz com a adição dos nanotubos de carbono. Segundo os autores, os principais mecanismos desenvolvidos pelos nanotubos de carbono na matriz epóxi são: desacoplamento ou arrancamento dos nanotubos de carbono da matriz e a quebra dos nanotubos de carbono.

No nanocompósito 1%C observou-se uma redução na tensão de ruptura quando comparado à matriz epoxídica. Apesar de no nanocompósito 1%C se observar um aumento no módulo elástico, quando comparado ao epóxi, a adição de carbonato de cálcio aparentemente fragilizou levemente o nanocompósitos, de modo que houve uma tendência na redução da elongação de ruptura desse nanocompósitos, quando comparado a matriz epoxídica.

Nos nanocompósitos C1C e C2C observa-se a tendência crescente de aumento na resistência à ruptura e o aumento na elongação de ruptura, quando comparado ao nanocompósito 1%C. Essa tendência apresentada por C1C e C2C reforça o argumento de que os nanotubos de carbono são capazes de tenacificar a matriz epóxi e, com isso, aumentar a resistência à fratura, e a elongação na ruptura [81].

Nos nanocompósitos 1%Na⁺ e C2M, observou-se uma tendência de tensões de ruptura superiores à da matriz epoxídica e elongação na ruptura próxima de 4,5%. No nanocompósito C1M houve uma tendência de redução na elongação de ruptura do nanocompósito, de modo não ocorreu alteração na tensão de ruptura quando comparada a matriz epoxídica.

Para o nanocompósito 1%20A observou-se uma tendência na redução da tensão de ruptura do nanocompósito quando comparada à matriz epoxídica. Nos nanocompósitos C1 20A e C2 20^a, os nanotubos de carbono tenacificaram o nanocompósito de modo que ocorreu aumento na resistência à ruptura dos nanocompósitos, de maneira equivalente ao da matriz epoxídica.

No nanocompósito 1% 30B, observou-se redução na elongação de ruptura do nanocompósitos, quando comparado ao epóxi e isso resultou na

redução da tensão de ruptura. Para os nanocompósitos C1 30B e C2 30B, nota-se que a adição de nanotubos de carbono resulta no aumento da elongação na ruptura e tendência de aumento na tensão de ruptura nesses nanocompósitos, quando comparados a matriz epoxídica.

Por fim, os nanocompósitos 1%S, C1S e C2S apresentaram comportamentos semelhantes de tensão de ruptura e elongação na ruptura. Nesses nanocompósitos observou-se tendência a aumento da tensão de ruptura quando comparados a matriz epoxídica, e isso pode ser atribuído à boa dispersão da sepiolita e à possível interação física entre as agulha de sepiolita e os nanotubos de carbono.

6. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de epóxi/ NTCPM e epóxi/ NTCPM / cargas minerais foram produzidos com sucesso via sonicação de alta energia e calandragem.

Os nanocompósitos epóxi/NTCPM produzidos via sonicação de alta energia com nanotubos de carbono provenientes da Nanoamorphous não apresentaram melhorias significativas nas propriedades elétricas, mesmo quando submetidos a diferentes protocolos de mistura e elevadas concentrações de nanotubos de carbono (0,5% em massa). Por outro lado, nos nanocompósitos de epóxi/NTCPM produzidos via sonicação de alta energia com nanotubos de carbono da Nanocyl obteve-se percolação elétrica da ordem de 0,04% em massa de nanotubos de carbono. Esse nanocompósito mostra um aumento na condutividade elétrica de 2 ordens de grandeza, quando comparado ao epóxi puro. A adição de carbonato de cálcio aos nanocompósitos gerou o C1C (epóxi/ 0,05% NTCPM/ 1% carbonato de cálcio) no qual se observou um efeito sinérgico e a condutividade elétrica apresentou um aumento de quase 3 vezes na condutividade elétrica, quando comparado ao nanocompósito C1 (epóxi/ 0,05% NTCPM). Resultados deste trabalho mostraram que esse aumento foi devido à formação de uma microestrutura na qual as partículas de carbonato de cálcio excluem o volume disponível para ocorrer a percolação dos nanotubos de carbono e com isso há um aumento na condutividade elétrica.

No nanocompósito C1M (epóxi/ 0,05% NTCPM/ montmorilonita sódica), houve um aumento de aproximadamente 70% na condutividade elétrica, quando comparado ao nanocompósito C1. Os resultados mostraram que esse efeito pode ser devido à interação da montmorilonita sódica com os nanotubos de carbono, que faz com os nanotubos de carbono formem a rede percolada nas regiões adjacentes das partículas da montmorilonita.

No nanocompósito C2S (epóxi/ 0,1% NTCPM/ sepiolita) observou-se boa dispersão de nanotubos de carbono e da sepiolita na matriz epoxídica e isso ocasionou um aumento na condutividade elétrica comparativamente ao nanocompósito C2 (epóxi/ 0,1% NTCPM). Uma possível explicação para esse

comportamento é a boa dispersão da sepiolita, que favorece a dispersão dos nanotubos de carbono e ao mesmo tempo restringe o volume livre que eles podem ocupar na matriz.

Nos nanocompósitos produzidos via calandragem observou-se que para o nanocompósito com 0,05% de nanotubos de carbono apresentou condutividade elétrica 2 vezes superior ao seu análogo produzido via sonicação de alta energia e para o nanocompósito C1M* (epóxi/ 0,05%NTCPM/ 1% montmorilonita sódica) produzido via calandragem, ocorreu uma redução de 1 ordem de grandeza na condutividade elétrica quando comparado ao nanocompósito C1* (epóxi/ 0,05% NTCPM).

Com relação às propriedades térmicas, os nanotubos de carbono e as cargas minerais não afetaram a cinética de cura de forma significativa, de modo que a energia de ativação praticamente não foi alterada. A transição vítrea dos nanocompósitos sofreu elevação decorrente da adção dos NTCPM e cargas minerais, uma vez que estes atuam confinando as cadeias poliméricas por meio de efeitos estéricos e/ou regiões epóxi-nanotubos de carbonos que apresentam propriedades diferentes. Com relação à resistência térmica, uma elevação da temperatura de início de degradação foi observada com a adição de NTCPM e cargas minerais, uma vez que os nanotubos de carbono possuem elevada condutividade térmicas, estes podem dissipar o calor e evitar a degração da matriz epoxídica, por sua vez, as cargas minerais podem atuar protegendo a matriz epóxi e retardando as reações de degradação.

Os resultados de DMA e flexão em 3 pontos mostram que para os teores de 0,05% de nanotubos de carbono os nanotubos de carbono se encontram perto do limite de percolação elétrica e, portanto, não influenciam significativamente nas propriedades mecânicas. Alterações significativas foram observadas para os nanocompósitos com 0,1% de nanotubos de carbono.

7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir nanocompósitos com diferentes condições de sonicação ou combinação entre sonicação e calandragem.
- Produzir nanocompósitos com diferentes teores de cargas minerais e avaliar a influência da variação da fração volumétrica dessas cargas minerais nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos nanocompósitos.
- Estudar a reologia da dispersão das cargas minerais e nanotubos de carbono na matriz epóxi. Realizar ensaios de *Gel Point* e tensão *versus* taxa de cisalhamento.
- Avaliar a influência da espessura das amostras na microestrutura e propriedades elétricas.
- Produzir e avaliar o comportamento mecânico, térmico e elétrico de nanocompósitos epóxi/ NTCPM/ cargas minerais utilizando-se uma rota solvente para dispersão dos nanotubos de carbono e cargas minerais.
- Avaliar a blindagem magnética dos nanocompósitos produzidos

8. REFERÊNCIAS

- [1] VIGOLO, B. An Experimental approach to the percolation of sticky Nanotubes. **Science**, New York, v. 309, n. 5736, p. 920-923, 5 Ago. 2005.
- [2] LIU, L.; GRUNLAN, J. C. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites. **Advanced Functional Materials.**, Weinheim, v. 17, n. 14, p. 2343-2348, 24 Set. 2007.
- [3] TJONG, S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R**, v. 53, n. 3-4, p. 73-197, Ago. 2006.
- [4] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [5] CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente (Ed.). **TÉCNICAS DE CARACTERIZACAO DE POLIMEROS**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.
- [6] LU, Jiongxin; WONG, C. Recent advances in high-k nanocomposite materials for embedded capacitor applications. **Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**, v. 15, n. 5, p. 1322-1328, Out. 2008.
- [7] JOURNAL, Microwave. **Getting The Low Down on Dielectric Constant**.2013. Disponível em: <<http://www.microwavejournal.com/blogs/1-rog-blog/post/20300-getting-the-low-down-on-dielectric-constant>>. Acesso em: 1 fev. 2016.
- [8] ELLIS, Bryan (Ed.). **Chemistry and technology of epoxy resins**. Berlim: Springer Science And Business Media Dordrecht, 1993. 327 p.

[9] CONSIDINE, Glenn D. (Ed.). **Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry**. 5. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 1856 p.

[10] KOO, Joseph H. **Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications**. New York: Mcgraw-hill, 2006. 272 p.

[11] AUGUSTSSON, Curt. **NM EPOXY HANDBOOK**. 3. ed. Ytterby: Nils Malmgren Ab, 2004. 80 p.

[12] COSTA, Michelle L.; REZENDE, Mirabel C.; PARDINI, Luiz C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 2, p. 37-44, Jun. 1999.

[13] IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, Nov. 1991

[14] GROOVER, Mikell P. **Fundamentals of modern manufacturing: Materials, Processes, and Systems**. 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2010. 1024 p.

[15] ENDO, Morinobu. Carbon nanotubes: State-of-the-art technology and safety for success Morinobu. **Indian Journal Of Engineering & Materials Sciences**, v. 17, n. 6, p. 317-320, out. 2010.

[16] HOSTENSON, E; LI, C; CHOU, T. Nanocomposites in context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3-4, p. 491-516, Mar. 2005.

[17] PAL, G.; KUMAR, S. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube–polymer composites. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 80, p. 33-58, Jan. 2016

- [18] LIU, Wei-wen et al. Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1171-1185, Jul. 2014
- [19] THESS, Andreas et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 273, n. 5274, p. 483-487, Jul. 1996.
- [20] DUPUIS, A. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review. **Progress in Materials Science**, v. 50, n. 8, p. 929-961, Nov. 2005.
- [21] MA, Peng-cheng et al. 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, Oct. 2010.
- [22] JIN, Fan-long; PARK, Soo-jin. Recent advances in carbon-nanotube-based epoxy composites. **Carbon Letters**, v. 14, n. 1, p. 1-13, Jan. 2013.
- [23] SENE, Tarcísio Sanson. **NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO/ARGILAS**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2012.
- [24] HOSUR, Mahesh et al. Effect of processing techniques on the performance of Epoxy/MWCNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 6, p. 4211-4224, 31 Mai 2012.
- [25] MONTAZERI, A.; CHITSAZZADEH, M. Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials & Design**, v. 56, n. 2014, p. 500-508, Abr. 2014.

[26] HUANG, Yan Yan; TERENTJEV, Eugene M. Dispersion of carbon nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. **Polymers**, v. 4, n. 4, p. 275-295, Jan. 2012.

[27] HUANG, Yan Y.; KNOWLES, Tuomas P. J.; TERENTJEV, Eugene M. Strength of nanotubes, filaments, and nanowires from sonication-induced scission. **Advanced Materials**, v. 21, n. 3839, p. 3945-3948, Out. 2009.

[28] SUSLICK, Kenneth S.; FLANNIGAN, David J. Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 659-683, Mai 2008.

[29] YANG, Ruey-bin; KUO, Wen-shyong; LAI, Heng-chih. Effect of carbon nanotube dispersion on the complex permittivity and absorption of nanocomposites in 2-18 GHz ranges. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 21, p. 1-7, Mai. 2014.

[30] GMBH, Exakt- Advanced Technologies. **Modelos de calandras**. 2016. Disponível em: <<https://www.exakt.de/de/produkte/dreiwalzwerke/modellreihen.html>>. Acesso em: 1 fev. 2016.

[31] GOJNY, Florian H et al. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. **Chemical Physics Letters**, v. 370, n. 5-6, p. 820-824, Mar. 2003.

[32] STEVENS, Joel L. et al. Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 331-336, Mar. 2003.

[33] XIE, X; MAI, y; ZHOU, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. **Materials Science And Engineering: R**, v. 49, n. 4, p. 89-112, Mai. 2005.

[34] SCHER, Harvey. Critical density in percolation processes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 9, p. 3759-3761, 1970.

[35] KIRKPATRICK, Scott. Percolation and conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 4, p. 574-588, Out. 1973.

[36] SANDLER, J.k.w. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893-5899, Set. 2003.

[37] GUADAGNO, L. et al. Correlation between electrical conductivity and manufacturing processes of nanofilled carbon fiber reinforced composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 80, p.7-14, Out. 2015.

[38] ALLAOUI, A. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 15, p. 1993-1998, Nov. 2002.

[39] VAHEDI, F. et al. 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, Dez. 2014.

[40] MAI, Yiu-wing; YU, Zhong-zhen. **Polymer Nanocomposites**. Woodhead Publishing, 2006. 608 p.

[41] CHEN, Chenggang; KHOBAIB, Mohammad; CURLISS, David. Epoxy layered-silicate nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 3-4, p. 376-383, Set. 2003.

[42] BYK. **CLOISITE**: Organically modified magnesium aluminum silicate platelets. Disponível em: <<https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/cloisite.php>>. Acesso em: 3 Fev. 2016.

[43] AZEEZ, Asif Abdul et al. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 308-320, Fev. 2013.

[44] RUIZ-HITZKY, Eduardo. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. **Journal Of Materials Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 86-91, Jun 2001.

[45] TARTAGLIONE, G.; TABUANI, D.; CAMINO, G. Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 1-2, p. 161-168, Jan. 2008.

[46] TANG, Qingguo et al. Study on pore distribution and formation rule of sepiolite mineral nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-6, 2012.

[47] FERNANDES, Francisco M.; RUIZ-HITZKY, Eduardo. Assembling nanotubes and nanofibres: Cooperativeness in sepiolite–carbon nanotube materials. **Carbon**, v. 72, p. 296-303, Jun. 2014.

[48] GÄCHTER, R. **Plastics Additives Handbook**. New York: Hanser, 1990. 533 p.

[49] ASMIN, Asma; ABOT, Jandro L.; DANIEL, Isaac M. Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 1, p. 81-86, Jul. 2003.

[50] ZHANG, Kailiang et al. Preparation and characterization of modified-clay-reinforced and toughened epoxy-resin nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 4, p. 2649-2652, Dez. 2003.

[51] XIDAS, Panagiotis I.; TRIANTAFYLLIDIS, Kostas S. Effect of the type of alkylammonium ion clay modifier on the structure and thermal/mechanical properties of glassy and rubbery epoxy–clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 3, p. 404-417, Mar. 2010.

[52] FRANCHINI, Elsa; GALY, Jocelyne; GÉRARD, Jean-françois. Sepiolite-based epoxy nanocomposites: Relation between processing, rheology, and morphology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, n. 1, p. 38-47, Jan. 2009.

[53] BAO, Ha-da; GUO, Zhao-xia; YU, Jian. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites. **Polymer**, v. 49, n. 17, p. 3826-3831, Ago. 2008.

[54] FRANCHINI, Elsa. **STRUCTURATION OF NANO-OBJECTS IN EPOXY-BASED POLYMER SYSTEMS: NANOPARTICLES & NANOCLUSTERS FOR IMPROVED FIRE RETARDANT PROPERTIES**. 2008. 253 f. Tese (Doutorado) - Curso de Matériaux Polymères Et Composites, L'institut National Des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, 2008.

[55] YHNANO. **Ultrafine series YH - 303 (Plastic and Rubber)**. 2016. Disponível em: <<http://www.caco3-yhnano.com/html/ultrafine-series-yh303.html>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

[56] OLIVEIRA, Alexsandro; BECKER, Cristiane Miotto; AMICO, Sandro Campos. Efeito de aditivos desaerantes nas características de compósitos de epóxi/fibras de vidro. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 24, n. 1, p. 117-122, Abr. 2014.

[57] CHEMIR EVANS ANALYTICAL GROUP. **SPECIAL REPORT/INSTRUMENTATION:** Thermal Techniques for Material Characterization. Disponível em: <<http://www.chemir.com/thermal-techniques-materials-characterization.html>>. Acesso em 1 Abr. 2016

[58] XIE, Wei et al. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 9, p. 2979-2990, Set. 2001.

[59] HEVESUT, Hrsaro; ORSUR, Rvounr; LLEET, Naoya. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. **The American Mineralogist**, v. 53, n. 1969, p.1613-1624, Jul. 1969.

[60] SINGHA, Santanu; THOMAS, M. Dielectric properties of epoxy nanocomposites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 15, n. 1, p. 12-23, Fev. 2008.

[61] ARJMAND, Mohammad et al. Comparative study of electromagnetic interference shielding properties of injection molded versus compression molded multi-walled carbon nanotube/polystyrene composites. **Carbon**, v. 50, n. 14, p. 5126-5134, Nov. 2012.

[62] RUSS, Michael et al. Length-dependent electrical and thermal properties of carbon nanotube-loaded epoxy nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 81, p. 42-47, Jun. 2013.

[63] WEI, B. Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. **Applied Physical Letters**, v. 79, n. 8, p. 1172-1175, Jul. 2001.

[64] SENE, Tarcísio S. et al. Electrical conductivity behavior of epoxy matrix nanocomposites with simultaneous dispersion of carbon nanotubes and clays. **Polymer Composites**, p.1-9, Nov. 2014.

[65] BALAKRISHNAN, Anandh; SAHA, Mrinal C. Tensile fracture and thermal conductivity characterization of toughened epoxy/CNT Nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 3, p. 906-913, Jan. 2011.

[66] SILVA, Aline Bruna da. **Sistemas nanoestruturados condutores baseados em nanocompósitos poliméricos condutores e mantas eletrofiadas condutoras**. 2013. 227 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

[67] GOJNY, Florian H. et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2036-2045, Mar. 2006.

[68] THOSTENSON, Erik T.; CHOU, Tsu-wei. Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 44, n. 14, p. 3022-3029, Nov. 2006.

[69] PUTZ, Karl W. et al. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, n. 18, p. 6752-6756, 23 Set. 2008.

[70] CIVIDANES, Luciana S. et al. Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: A comprehensive review. **Polymer Engineering Science**, v. 54, n. 11, p. 2461-2469, Out. 2013.

[71] FIDELUS, J.D. et al. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1555-1561, Nov. 2005.

[72] PROLONGO, S. et al. Study of efficiency of different commercial carbon nanotubes on manufacturing of epoxy matrix composites. **Journal of Composite Materials**, v. 48, n. 25, p. 3169-3177, Out. 2013.

[73] JAGTAP, Siddheshwar B. et al. Nanocomposites based on epoxy resin and organoclay functionalized with a reactive modifier having structural similarity with the curing agent. **Polymer**, v. 63, p.41-51, Abr. 2015.

[74] BECKER, O; VARLEY, R. J.; SIMON, G.P. Thermal stability and water uptake of performance epoxy layered silicate nanocomposites. **European Polymer Journal**. v. 40, p. 187-195. Jan. 2004

[75] MONIRUZZAMAN, Mohammad; WINEY, Karen I. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. **Macromolecules**, v. 39, n. 16, p.5194-5205, ago. 2006.

[76] ATCHUDAN, Raji; PANDURANGAN, Arumugam; JOO, Jin. Effects of Nanofillers on the Thermo-Mechanical Properties and Chemical Resistivity of Epoxy Nanocomposites. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**. v. 15, n. 6, p.4255-4267, Jun. 2015.

[77] ESMIZADEH, Elnaz; YOUSEFI, Ali Akbar; NADERI, Ghasem. Effect of type and aspect ratio of different carbon nanotubes on cure behavior of epoxy-based nanocomposites. **Iran Polym J**. v. 24, n. 1, p.1-12, Out. 2014.

[78] PUGLIA, D. et al. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman

spectroscopy. **Diamond And Related Materials**. v. 12, n. 3-7, p.827-832, Mar. 2003.

[79] CHEN, Yuli et al. Stiffness threshold of randomly distributed carbon nanotube networks. **Journal Of The Mechanics and Physics of Solids**, v. 84, p. 395-423, Nov. 2015.

[80] WANG, Ke et al. Preparation, microstructure and thermal mechanical properties of epoxy/crude clay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 1, p. 192-197, Jan. 2007.

[81] SUBHANI, Tayyab et al. Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds. **Materials & Design**, v. 87, p. 436-444, Dez. 2015.