

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE  
EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO/CARGAS MINERAIS E AVALIAÇÃO  
DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E TERMOMECÂNICAS: EFEITO DA  
VISCOSIDADE E DO SOLVENTE

Paulo Eduardo Asito Tokobaro

São Carlos  
2018



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

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE  
EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO/CARGAS MINERAIS E AVALIAÇÃO  
DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E TERMOMECAÑICAS: EFEITO DA  
VISCOSIDADE E DO SOLVENTE**

Paulo Eduardo Asito Tokobaro

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. Nelson Marcos Larocca  
Agência Financiadora: CNPq  
Processo: 131380/2016-8

São Carlos  
2018



## **DEDICATÓRIA**

A minha família e a todos os meus amigos que me apoiaram em todo o período

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharelado em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (2015)





**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 Paulo Eduardo Asito Tokobaro, realizada em 17/09/2018:

---

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan  
UFSCar

---

Profa. Dra. Alessandra de Almeida Lucas  
UFSCar

---

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho  
USP



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado à oportunidade de realizar o mestrado e ter aprendido muito em todo o período.

Aos meus pais, que mesmo com todas as dificuldades enfrentadas nesse período, deram o melhor de si e me apoiaram em todos os momentos. Não tenho palavras para dizer o quanto sou grato aos dois.

A minha família, que tanto me apoiou nesse período e com quem pude desabafar muito e ouvir. Muito obrigado por todas as conversas e os bons momentos juntos.

Ao meu orientador, professor Pessan, por todo o apoio e muitos aprendizados em todo o projeto de mestrado.

Ao meu coorientador, Nelson, com quem tive muitas discussões sobre o projeto e que me ajudou de todas as formas possíveis nesse mestrado, desde caronas para UFSCar até a realização do MET.

Aos meus amigos Mari, Fer e Léo, que me fizeram companhia em todos os dias que passei na UFSCar e que sinto muitas saudades de todas as nossas conversas e almoços infinitos no RU.

Aos meus amigos do Seinenkai, que me ajudaram muito nesses dois anos de mestrado e que não me deixaram desistir em nenhum momento dos meus objetivos. Muito obrigado Massa, Shinji, Grace, Jonatan, Alceu, Flávio, Mari Kamila, Gustavo, Lucas Oyafuso, Matheus, Neto, Rafael, Raj, Eiki, Minoru, Ane, Sabrina, Melissa, Shinta e tantos outros que fizeram parte da minha vida.

A ACENB de São Carlos, em especial ao Kaizen e ao Karaokê, que me fizeram sentir tão confortável nessa minha segunda casa na cidade.

Aos meus companheiros de apartamento, Vinicius, Júlio, Luan e Wendel, com quem tive o prazer de morar e ter ótimas conversas.

Aos meus amigos de turma, Marina, Renato, Gisele, Ana, Renata, Kátia e André, que me acompanham desde 2010 e que mantemos contato até hoje, me apoiando até mesmo de outro país.

Aos meus amigos da pós, Lucas, Eduardo, Luiza, César, Marília, Thomas, Gean, Germán, Thiago, Bruno, Rayana, Talita, Márcio, Larissa, Joice e Vinicius

que me auxiliaram sempre que fosse necessário e com quem tive diversas conversas nos corredores ou no saguão do Dema.

A AIESEC, que pode me proporcionar uma experiência tão diferente durante um semestre. Um agradecimento especial a Bia, ao Gustavo e a Mari, por todas as reuniões e conversas que tivemos no time de oGT.

Aos amigos que fiz em São Carlos, Hugo, Taka, Léo, Gubi, Fábio e Keith, que fizeram parte da minha vida nesses dois anos no mestrado.

Aos meus amigos do Seinenkai de Bauru, que entraram na vida minha há pouco tempo, mas sei que posso contar para o que precisar.

Ao LIEC e a MacGraphe, que me auxiliaram no primeiro ano do projeto.

A Professora Rosário, que me disponibilizou os nanotubos de carbono utilizados no projeto.

Aos Técnicos Fernando, Lorival, Oswaldo e Oswaldinho que sempre estavam disponíveis para ajudar no que fosse no laboratório.

Ao LaMav, em especial a professora Ana Candida e os estudantes Felipe, Adriana, Rafael e Laís, que disponibilizaram os equipamentos de espectroscopia de impedância e microscopia óptica de transmissão, além de me auxiliarem na utilização dos equipamentos.

Ao Rover, que me disponibilizou as lixadeiras para preparar os corpos de prova para condutividade e DMTA.

Ao LCE, por disponibilizarem o microscópio eletrônico de transmissão. Um agradecimento especial ao Vitor e ao Eduardo que operaram o equipamento.

Ao NanO Lab, por disponibilizar os equipamentos para a preparação das amostras e medidas de condutividade DC. Um agradecimento especial ao professor Chiquito, por nos acompanhar nos experimentos e nos dar todo o auxílio necessário.

A BYK, que doou os desaerantes utilizados no projeto.

A CNPq e a Capes pelo financiamento do projeto. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Nesse projeto de pesquisa, produziu-se nanocompósitos híbridos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais a partir do processo com sonicação de alta energia. Além disso, utilizou-se duas resinas de viscosidades diferentes, ambas do tipo DGEBA, e variou-se o processo com a utilização de um solvente (acetona). Dessa forma, avaliou-se os efeitos das cargas minerais (montmorilonita, sepiolita e carbonato de cálcio), da acetona e da viscosidade da resina nas propriedades elétricas e termomecânicas dos nanocompósitos. A utilização da acetona no processo de dispersão auxiliou a formação de uma rede de percolação, diminuindo o limiar de percolação elétrica de 0,08% para 0,05% em massa de nanotubos nas amostras produzidas com a resina de maior viscosidade. Além disso, a condutividade elétrica também aumentou em uma ordem de grandeza, passando de  $1,15 \times 10^{-5}$  S/m para  $1,94 \times 10^{-4}$  S/m na composição com 0,1% em massa de nanotubos de carbono. A montmorilonita e a sepiolita não apresentaram um efeito sinérgico com os nanotubos, enquanto que o carbonato de cálcio proporcionou bons resultados em algumas composições. A composição com a resina de maior viscosidade, 0,1% de nanotubos de carbono e 1% de carbonato de cálcio no processo com acetona alcançou uma condutividade elétrica de  $1,28 \times 10^{-3}$  S/m, 1 e 2 ordens de grandeza maior que a composição com 0,1% de nanotubos de carbono com e sem a utilização de solvente, respectivamente. Os nanocompósitos obtidos com a resina de viscosidade menor, apresentaram condutividades elétricas intermediárias quando comparadas aos valores da primeira resina com e sem a utilização de um solvente. A morfologia teve grande importância nos resultados, já que houve um efeito conjunto da dispersão na escala micro e nanométrica nas propriedades elétricas. Os nanotubos não apresentaram muita influência nas propriedades termomecânicas, mantendo os valores de  $E'$  e  $T_g$ , mas as cargas minerais em geral aumentaram a temperatura de transição vítrea dos nanocompósito.

**Palavras-chave:** epóxi; nanotubos de carbono; nanocompósitos; solvente; viscosidade; cargas minerais; montmorilonita, sepiolita; carbonato de cálcio; condutividade elétrica



## ABSTRACT

In this research project, epoxy/carbon nanotubes/mineral fillers hybrid nanocomposites were produced using a high energy sonication process. Moreover, two epoxy resins based on DGEBA with different viscosities were used, and the process with solvent (acetone) were carried out. Therefore, the effects of the mineral fillers (montmorillonite, sepiolite and calcium carbonate), acetone and the resin viscosities in the electrical and thermomechanical properties of the nanocomposites were evaluated. The acetone assisted the carbon nanotubes network formation, decreasing the percolation threshold from 0.08 wt% to 0.05 wt% of nanotubes in the higher viscosity epoxy samples. Moreover, the electrical conductivity increased one order of magnitude, raising from  $1.15 \times 10^{-5}$  S/m to  $1.94 \times 10^{-4}$  S/m in the composition with 0.1 wt% of carbon nanotubes. Montmorillonite and sepiolite did not show a synergistic effect with nanotubes, whereas good results were achieved with calcium carbonate in some compositions. The composition with the higher viscosity resin, 0.1 wt% of carbon nanotubes and 1 wt% of calcium carbonate using acetone reached an electrical conductivity of  $1.28 \times 10^{-3}$  S/m, 1 and 2 orders of magnitude higher than the compositions with 0.1 wt% of carbon nanotubes with and without the use of a solvent, respectively. The lower viscosity resin nanocomposites showed intermediate electrical conductivities if compared to the values of the higher viscosity resin with and without the use of a solvent. The morphology was important in the results, since the nano- and micro-metric dispersion together influenced the electrical properties. The nanotubes did not influence the thermomechanical properties, keeping the  $E'$  and  $T_g$  values. However, the mineral fillers increased the nanocomposites glass transition temperatures.

**Keywords:** epoxy; carbon nanotubes; nanocomposites; solvent; viscosity; mineral fillers; montmorillonite; sepiolite; calcium carbonate; electrical conductivity



## PUBLICAÇÕES

TOKOBARO, P. E. A; LAROCCA, N. M.; BACKES, E. H.; PESSAN, L. A. Correlation between electrical conductivity and micro- and nano-scale dispersion of epoxy/MWCNT nanocomposites: effects of mineral fillers addition, epoxy resin viscosity, and preparation method. **Journal of Applied Polymer Science**, 2019 (Submetido)



## SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	7
3 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	9
3.1 Propriedades Elétricas e Dielétricas.....	9
3.1.1 Resistividade e Condutividade.....	9
3.1.2 Propriedades dielétricas e polarização.....	11
3.2 Comportamento em corrente alternada.....	14
3.3 Condução elétrica em compósitos poliméricos.....	20
3.4 Nanotubos de carbono.....	26
3.5 Epóxi.....	29
3.6 Sonicação.....	32
3.7 Nanocompósitos com nanotubos de carbono.....	33
3.8 Cargas Minerais.....	39
3.8.1 Montmorilonita.....	39
3.8.2 Sepiolita.....	40
3.8.3 Carbonato de Cálcio.....	41
3.9 Compósitos híbridos.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Materiais.....	47
4.2 Métodos.....	48
4.3 Caracterização das matérias-primas e dos nanocompósitos.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59

5.1	Caracterização dos nanotubos de carbono: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e condutividade elétrica DC .....	59
5.2	Avaliação da pós-cura das amostras de epóxi através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	60
5.3	Caracterização elétrica e morfológica dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais .....	64
5.3.1	Caracterização dos nanocompósitos com a resina de maior viscosidade (E1) .....	64
5.3.2	Caracterização dos nanocompósitos com a resina de menor viscosidade (E2) .....	99
5.3.3	Comparação dos resultados entre os nanocompósitos com resina E1, E1+acetona e E2 .....	111
5.4	Análise da condutividade elétrica DC dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais .....	115
5.5	Análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais .....	121
6	CONCLUSÕES .....	133
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	137
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	139
	ANEXO A .....	147

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 Propriedades de alguns alótropos do carbono. Adaptado de [21]..	28
Tabela 3.2 Dimensões e número de partículas nos compósitos com diferentes cargas. Adaptado de [21] .....	35
Tabela 5.1 Densidade dos materiais obtidos por picnometria a gás hélio. Dados retirados de [6] .....	67
Tabela 5.2 Valores de concentração mássica e volumétrica das cargas utilizadas .....	67
Tabela 5.3 Valores das condutividades elétricas AC em 1 Hz para as amostras com nanotubos de carbono, processados com e sem a utilização de um solvente orgânico .....	80
Tabela 5.4 Valores das condutividades elétricas AC em 1 Hz para as amostras com 0,05 e 0,08% em massa de nanotubos de carbono e 1% de cargas minerais .....	83
Tabela 5.5 Valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz de nanocompósitos com resina E1 contendo 0,1% em massa de nanotubos de carbono e 1 a 2% de cargas minerais.....	99
Tabela 5.6 Valores de concentração mássica e volumétrica das cargas utilizadas .....	102
Tabela 5.7 Valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz para os nanocompósitos produzidos com a resina E2.....	111
Tabela 5.8 Valores de condutividade AC em 1 Hz e DC para os nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.....	120
Tabela 5.9 Valores de módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais. ....	132



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Materiais utilizados na estrutura das aeronaves 787 Dreamline da Boeing (acima) e A350 XWB da Airbus (abaixo). Adaptado de [1]. .....	2
Figura 1.2 Número de registros por ano de publicação ao se pesquisar na Web of Science pelo termo TS=(carbon nanotub* OR CNT* OR MWNT* OR SWNT*). .....	3
Figura 1.3 Número de registros por ano de publicação ao se pesquisar na Web of Science pelos termos TS=(carbon nanotub* OR CNT* OR MWNT* OR SWNT*) e TS=(nanocomposit* OR composit*) ou TS=(epox*). .....	4
Figura 3.1 Representação dos três tipos de polarização. Adaptado de [10]. ...	13
Figura 3.2 Circuito equivalente com uma resistência, um indutor e um capacitor em série. Adaptado de [15]. .....	14
Figura 3.3 Representação vetorial da impedância para R, L e C em série. Adaptado de [15]. .....	16
Figura 3.4 Representação no plano complexo da impedância. Adaptado de [16]. .....	17
Figura 3.5 Faixa de condutividades elétricas e suas aplicações. Adaptado de [6,14]. .....	21
Figura 3.6 Representação da teoria da percolação. Adaptado de [18]. .....	23
Figura 3.7 Gráfico da condutividade elétrica em função da concentração da carga condutiva, com números representando cada uma das situações da Figura 3.6. Adaptado de [21]. .....	23
Figura 3.8 Representação do tunelamento de elétrons. No caso da esquerda, o elétron deve chegar até o nível de energia $V_0$ para passar pela barreira de energia, enquanto que na direita, apenas até o nível E. Adaptado de [16]. .....	24
Figura 3.9 Diagrama de barreira potencial no processo de condução por hopping em baixas frequências (à esquerda) e altas frequências (à direita). O ponto seria	

o portador de carga e as setas os caminhos que serão feitos dependendo da frequência de oscilação. Adaptado de [16].....	25
Figura 3.10 Representação dos tipos de estruturas dos nanotubos de carbono: nanotubos de parede simples, múltiplas e dupla (da esquerda para direita). Retirado de [25].....	27
Figura 3.11 Esquema do modo de enrolar a folha de grafeno em diferentes quiralidades. Adaptado de [26].....	28
Figura 3.12 Grupo epóxi [27].....	30
Figura 3.13 Reação da epíclorohidrina e do bisfenol-A para a formação do diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA). Adaptado de [27,28]. ....	30
Figura 3.14 Reação detalhada para a formação do epóxi. Adaptado de [28]...	30
Figura 3.15 Estrutura química do trietilenotetramina (TETA) [6].....	31
Figura 3.16 Reação do epóxi com um agente de cura com amina primária [30]. .....	32
Figura 3.17 Representação da formação, crescimento e colapso das bolhas após diversos ciclos de oscilação do processo por ultrassom [31]. ....	33
Figura 3.18 Distribuição das cargas com concentração volumétrica de 0,1% no volume de 1 mm <sup>3</sup> . A: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; B: Fibras de carbono; C: GNP; D: CNT. Retirado de [21] .....	35
Figura 3.19 Estrutura química de uma argila Montmorilonita. Adaptado de [41]. .....	39
Figura 3.20 Modificação superficial da montmorilonita. Adaptado de [41].....	40
Figura 3.21 Representação da sepiolita: A – representação das fibras da sepiolita aglomeradas; B – seção transversal ideal de uma fibra da sepiolita, com a estrutura de blocos e túneis; C – Esquema de como estão organizados as lamelas tetraédricas e octaédricas nos blocos. Adaptado de [42]. ....	41

Figura 3.22 Estrutura química da calcita. Os triângulos representam os íons $\text{CO}_3^{2-}$ , que formam uma geometria triangular. Os íons de $\text{Ca}^{2+}$ se encontram nos sítios octaédricos [43].....	41
Figura 3.23 Representação da estrutura observada por microscopia no trabalho de Liu. Adaptação de [5]. .....	43
Figura 3.24 Ilustração do modelo proposto por Bao para os compósitos poliméricos produzidos com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio. a) Compósito apenas com nanotubos; b) Compósito com nanotubos e carbonato de cálcio, estado real; e c) Compósito com nanotubos e carbonato de cálcio, estado imaginário. Adaptado de [8].....	45
Figura 4.1 Diagrama das formulações dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono .....	48
Figura 4.2 Diagrama das formulações dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais .....	48
Figura 4.3 Sonicador utilizado no projeto.....	49
Figura 4.4 Aparência da dispersão dos nanotubos de carbono na resina epóxi antes e depois do processo de sonicação. No processo, utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar a amostra e um banho de gelo para evitar superaquecimento.....	50
Figura 4.5 Kitasato com o nanocompósito não curado durante o processo de degaseificação. ....	51
Figura 4.6 Moldes de silicone com os nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais. À esquerda estão os corpos de prova de DMTA e a direita os corpos de prova de condutividade.....	52
Figura 4.7 Fluxograma do processo de fabricação do nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.....	52
Figura 4.8 Fluxograma para a fabricação dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais, com dispersão das cargas em acetona. ....	53

Figura 4.9 Porta amostra para o processo de recobrimento (à esquerda) e uma amostra após o processo (à direita). .....	55
Figura 4.10 Impedancímetro utilizado na análise. ....	56
Figura 4.11 Amostra após o processo de recobrimento com tinta prata (à esquerda) e a amostra no equipamento para realizar a medida de impedância (à direita) .....	57
Figura 5.1 Micrografias dos nanotubos de carbono obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.....	59
Figura 5.2 Micrografia de um único nanotubo de carbono obtida por microscopia eletrônica de transmissão.....	60
Figura 5.3 Termogramas de DSC do aquecimento da amostra da resina epóxi E1 com e sem pós-cura.....	61
Figura 5.4 Termogramas de DSC do aquecimento da amostra de resina epóxi E1/acetona com e sem pós-cura. ....	63
Figura 5.5 Detalhamento dos termogramas de DSC do aquecimento da amostra de resina epóxi E1/acetona em duas condições de pós-cura.....	63
Figura 5.6 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT em função da frequência. A letra C representa os nanotubos de carbono e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem.....	64
Figura 5.7 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT em função da concentração mássica de nanotubos de carbono. ....	66
Figura 5.8 Micrografias dos nanocompósitos de E1/CNT obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1_C0,05, b) E1_C0,08, c) E1_C0,1, d) E1_C0,2.....	69
Figura 5.9 Micrografias do nanocompósito E1_C0,05 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão.....	70

Figura 5.10 Micrografias do nanocompósito E1_C0,08 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão .....	71
Figura 5.11 Micrografias do nanocompósito E1_C0,1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. ....	72
Figura 5.12 Micrografias do nanocompósito E1_C0,2 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão .....	73
Figura 5.13 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT/acetona em função da frequência. A letra C representa os nanotubos de carbono, o número à direita representa a concentração mássica em porcentagem e ac representa a acetona. ....	74
Figura 5.14 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT com dispersão em acetona, em função da concentração mássica de nanotubos de carbono.....	75
Figura 5.15 Micrografias dos nanocompósitos de E1/CNT processados com a utilização de acetona, obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1_C0,05_ac, b) E1_C0,08_ac, c) E1_C0,1_ac, d) E1_C0,15_ac e e) E1_C0,2_ac.....	77
Figura 5.16 Micrografias do nanocompósito E1_C0,1_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão .....	78
Figura 5.17 Comparação das condutividades elétricas em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT com e sem a utilização da acetona.....	81
Figura 5.18 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT/cargas minerais em função da frequência. E1 representa a resina epóxi de maior viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, Ca representa o carbonato de cálcio, M representa a montmorilonita sódica e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem de cada uma das cargas. ....	82
Figura 5.19 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/cargas minerais em função da frequência.	

- E1 representa a resina epóxi de maior viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, M representa a montmorilonita sódica, S representa a sepiolita, Ca representa o carbonato de cálcio e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem de cada uma das cargas. .... 84
- Figura 5.20 Micrografia do nanocompósito de E1\_C0,1\_S1,0 obtida no microscópio óptico de transmissão, com 100x de aumento ..... 85
- Figura 5.21 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_S1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As setas vermelhas indicam a sepiolita. .... 86
- Figura 5.22 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/montmorilonita em função da frequência. .... 87
- Figura 5.23 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção da montmorilonita. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita. .... 88
- Figura 5.24 Micrografias obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05\_M1,0, b) E1\_C0,1\_M1,0, c) E1\_C0,1\_M2,0, d) E1\_C0,1\_M1,0\_ac..... 89
- Figura 5.25 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_M1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As regiões com a montmorilonita estão indicadas em azul. .... 90
- Figura 5.26 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_M1\_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As regiões com a montmorilonita estão indicadas em azul. .... 91
- Figura 5.27 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/montmorilonita em função da frequência. .. 93
- Figura 5.28 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção do carbonato de cálcio. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono e a da direita representa as amostras com nanotubos e carbonato de cálcio. .... 93

- Figura 5.29 Micrografias obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05\_Ca1,0, b) E1\_C0,1\_Ca1,0, c) E1\_C0,1\_Ca2,0, d) E1\_C0,1\_Ca1,0\_ac ..... 95
- Figura 5.30 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_Ca1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. O carbonato de cálcio está indicado pelas setas vermelhas. .... 96
- Figura 5.31 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_Ca1\_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. O carbonato de cálcio está indicado pelas setas vermelhas. .... 97
- Figura 5.32 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção de carbonato de cálcio ou montmorilonita. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono, a do meio representa as amostras com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita. C representa os nanotubos de carbono, CM as cargas minerais, ac a acetona e os números a direita as concentrações das respectivas cargas. .... 98
- Figura 5.33 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E2 e dos nanocompósitos de E2/CNT em função da frequência. A letra C representa os nanotubos de carbono, o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem e ac a acetona..... 100
- Figura 5.34 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1 Hz da epóxi (E2) e dos nanocompósitos de E2/CNT, em função da concentração mássica de nanotubos de carbono. .... 101
- Figura 5.35 Micrografias dos nanocompósitos de epóxi/CNT obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2\_C0,03, b) E2\_C0,05, c) E2\_C0,08, d) E2\_C0,15 e e) E2\_C0,1\_ac ..... 103
- Figura 5.36 Micrografias do nanocompósito E2\_C0,1 obtidas no Microscópio- . 105
- Figura 5.37 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E2 e dos nanocompósitos de E2/CNT/cargas minerais em função da frequência. E2

representa a resina epóxi de menor viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, M a montmorilonita, S a sepiolita, Ca o carbonato de cálcio e o número à direita representa a concentração mássica em porcentagem

.....	106
Figura 5.38 Micrografia do nanocompósito de E2_C0,1_S1,0 obtida no microscópio óptico de transmissão, com 100x de aumento .....	107
Figura 5.39 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1 Hz dos nanocompósitos de E2/CNT com ou sem a inserção de cargas minerais. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono, a do meio representa as amostras com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita. ....	108
Figura 5.40 Micrografias dos nanocompósitos de E2/CNT/montmorilonita obtidas no microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2_C0,1_M1,0, b) E2_C0,1_M2,0 e c) E2_C0,1_M1,0_ac .....	109
Figura 5.41 Micrografias dos nanocompósitos de E2/CNT/carbonato de cálcio obtidas no microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2_C0,1_Ca1,0 e b) E2_C0,1_Ca2,0 .....	110
Figura 5.42 Comparação das condutividades elétricas em corrente alternada na frequência de 1Hz das amostra produzidas com as resinas E1 (com e sem solvente) e E2, em função da concentração de nanotubos de carbono. ....	113
Figura 5.43 Gráfico de comparação das condutividades elétricas AC em 1Hz das amostras com nanotubos de carbono e cargas minerais. ....	114
Figura 5.44 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de maior viscosidade (E1). ....	115
Figura 5.45 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de maior viscosidade (E1) com dispersão dos nanotubos em acetona. ....	116

Figura 5.46 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de menor viscosidade (E2).....	116
Figura 5.47 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina de maior viscosidade (E1).....	117
Figura 5.48 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina de menor viscosidade (E2). .....	118
Figura 5.49 Curvas de módulo de armazenamento e $\tan(\delta)$ versus temperatura da resina epóxi 1 (E1). .....	121
Figura 5.50 Gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono, produzidos com a resina E1 ..	122
Figura 5.51 Gráfico de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono, produzidos com a resina E1 .....	123
Figura 5.52 Gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E1 .....	127
Figura 5.53 Gráfico de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E1	128
Figura 5.54 Gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E2.....	129
Figura 5.55 Gráfico de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E2	130



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- A – Área da seção transversal (m<sup>2</sup> - metros quadrados)
- AC – Corrente alternada ou *alternating current*
- ac – Acetona
- C – Capacitância (F – Farad)
- Ca – Carbonato de cálcio
- CM – Cargas minerais
- CVD – Deposição química de vapor
- d – Espessura ou distância (m – metros)
- DC – Corrente contínua ou *direct current*
- DGEBA – Diglicidil éter do bisfenol-A
- DMA – Análise dinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- |e| – Magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron (1,6 x 10<sup>-19</sup> C)
- E1 – Epóxi de maior viscosidade
- E2 – Epóxi de menor viscosidade
- E' – Módulo de armazenamento (MPa – Mega Pascal)
- EEW – *Epoxide equivalent weight*
- EMI – Interferência eletromagnética
- ENDO – Endotérmico
- EXO – Exotérmico
- GNP – *Graphene (ou graphite) nanoplatelets*
- I – Corrente elétrica ou amplitude da corrente (A – Amperes)
- i – Corrente elétrica instantânea (A – Amperes)
- j – unidade imaginária
- L – Indutância
- M – Montmorilonita sódica
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- n – número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume
- NTC ou CNT – Nanotubos de carbono ou *carbon nanotubes*

NTCPM ou MWNT – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas ou *Multi Walled Carbon Nanotubes*

NTCPS ou SWNT – nanotubos de carbono de parede simples ou *Single Walled Carbon Nanotubes*

$\rho$  – concentração volumétrica

$\rho_c$  – concentração do limite de percolação

PP – Polipropileno

Q – Quantidade de carga (C – Coulomb)

R – Resistência ( $\Omega$  - Ohm)

s – Espaçamento entre pontas das sondas

S – Sepiolita

t – Tempo

TETA – Trietilenotetramina

U – Voltagem ou diferença de potencial (V – Volts)

V – Tensão elétrica total

$v_C$  – Tensão elétrica instantânea no capacitor (V – Volts)

$v_L$  – Tensão elétrica instantânea no indutor (V – Volts)

$v_R$  – Tensão elétrica instantânea no resistor (V – Volts)

X – Reatância ( $\Omega$  - Ohm)

$X_C$  – Reatância no capacitor ( $\Omega$  - Ohm)

$X_L$  – Reatância no indutor ( $\Omega$  - Ohm)

Y – Admitância (S – Siemens)

$Y^*$  – Admitância complexa (S – Siemens)

$Y'$  – Admitância real (S – Siemens)

$Y''$  – Admitância imaginária (S – Siemens)

Z – Impedância ( $\Omega$  - Ohm)

$Z^*$  – Impedância complexa ( $\Omega$  - Ohm)

$Z'$  – Impedância real ( $\Omega$  - Ohm)

$Z''$  – Impedância imaginária ( $\Omega$  - Ohm)

$\epsilon$  – Permissividade

$\epsilon_0$  – Permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m)

$\epsilon_r$  – Constante dielétrica

$\Phi$  – Ângulo de defasagem

$\mu_e$  – Mobilidade eletrônica ( $\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  – metros quadrados/volt-segundo)

$\rho$  – Resistividade elétrica ( $\Omega\cdot\text{m}$  – Ohm.metro)

$\sigma$  – Condutividade elétrica ( $\text{S}/\text{m}$  – Siemens/metro)

$\omega$  – Frequência



## 1 INTRODUÇÃO

A resina epóxi é uma resina termofixa de excelentes propriedades, como ótima resistência mecânica, térmica e química. Em razão disso, ela tem sido utilizada em diversas aplicações, inclusive em compósitos para partes estruturais. Uma das áreas em que esses compósitos têm sido aplicados é na indústria aeronáutica, na construção de aeronaves, principalmente compósitos de epóxi com fibra de vidro e/ou fibra de carbono. Essa utilização tem como objetivo substituir estruturas metálicas na sua construção, fazendo com que haja uma diminuição no peso das aeronaves, economizando assim gastos com combustível e reduzindo a emissão de gases no ambiente, além de manter ou até mesmo melhorar as propriedades mecânicas. Exemplos de que isso está ocorrendo, são os aviões dos modelos 787 Dreamline da Boeing e A350 XWB da Airbus, em que metade do peso total das duas aeronaves é constituído de compósitos poliméricos [1]. O esquema dos materiais utilizados na construção dessas aeronaves é apresentado na Figura 1.1.

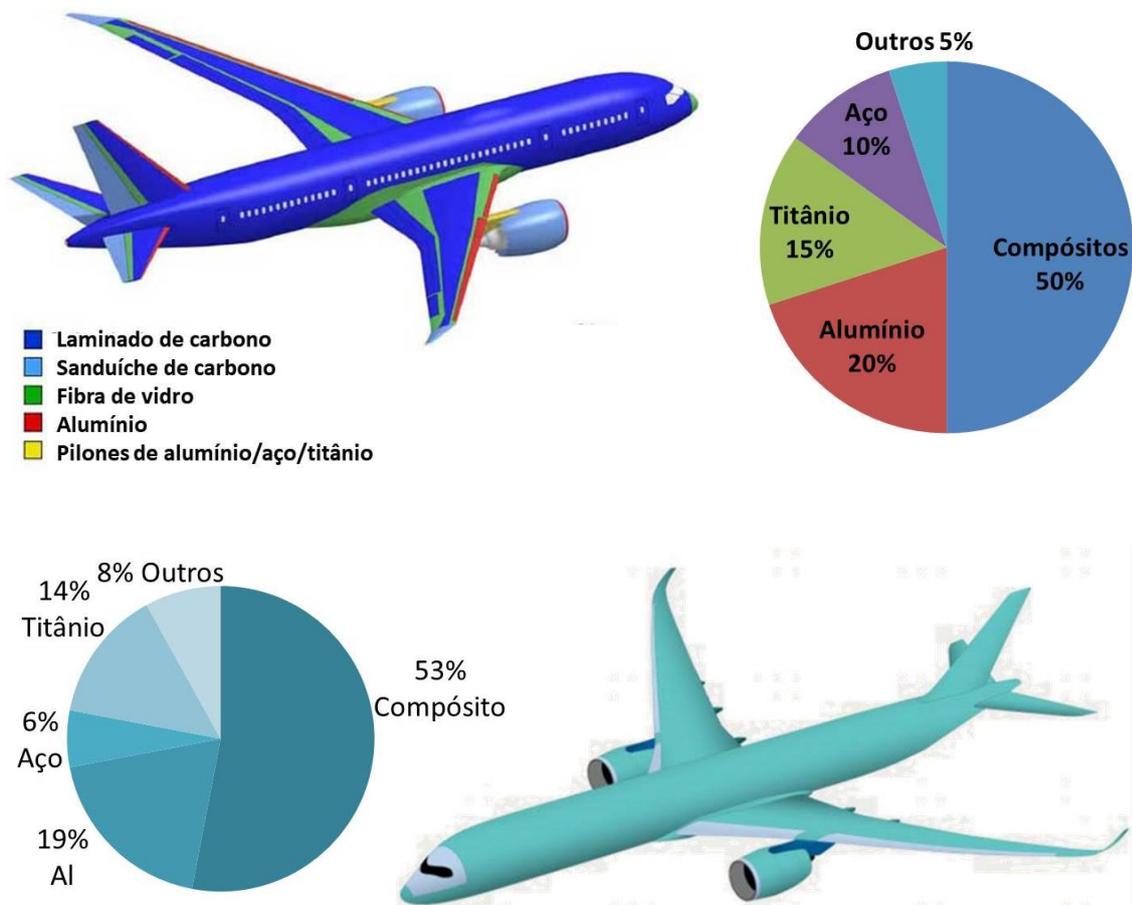


Figura 1.1 Materiais utilizados na estrutura das aeronaves 787 Dreamline da Boeing (acima) e A350 XWB da Airbus (abaixo). Adaptado de [1].

No entanto, polímeros são dielétricos, o que limita seu desempenho na estrutura externa, principalmente na resistência a queda de um relâmpago, que pode causar sérios danos à aeronave, já que os polímeros utilizados não conseguem dissipar a descarga elétrica, causando um aumento na temperatura no local e sua combustão [1]. Não só na indústria aeronáutica, mas na de eletroeletrônicos e de construção civil, é de extrema importância matrizes poliméricas com maior condutividade elétrica. Dessa forma, é necessário melhorar essa propriedade, o que pode ser alcançado com a inserção de cargas condutoras na matriz polimérica, como negro de fumo e nanotubos de carbono.

Os nanotubos foram descobertos em 1991 e de lá para cá, sua utilização tem sido cada vez maior, tanto em aplicações industriais como nas pesquisas científicas. Ao se fazer uma pesquisa na Web of Science, é possível constatar o

crescimento no número de trabalhos feitos com esse material [2]. A Figura 1.2 mostra um gráfico do número de registros encontrados por ano ao se utilizar o termo “TS=(carbon nanotub\* OR CNT\* OR MWNT\* OR SWNT\*)”. Foram encontrados 174763 registros, que incluem artigos, reviews, capítulos de livros, entre outros. Pode-se perceber um crescimento linear dos registros encontrados, sendo que em 10 anos (2007 – 2017), o número passou de 7000 para 17000 registros, mostrando que muitas pesquisas ainda estão sendo feitas com esse material. Já a Figura 1.3 mostra o número de registros por ano ao se combinar o termo anterior com “TS=(nanocomposit\* OR composit\*)” e com “TS=(epox\*)”, também mostrando um crescimento no número de registros para as situações em que os nanotubos são utilizados em compósitos ou nanocompósitos, e com a resina epóxi.

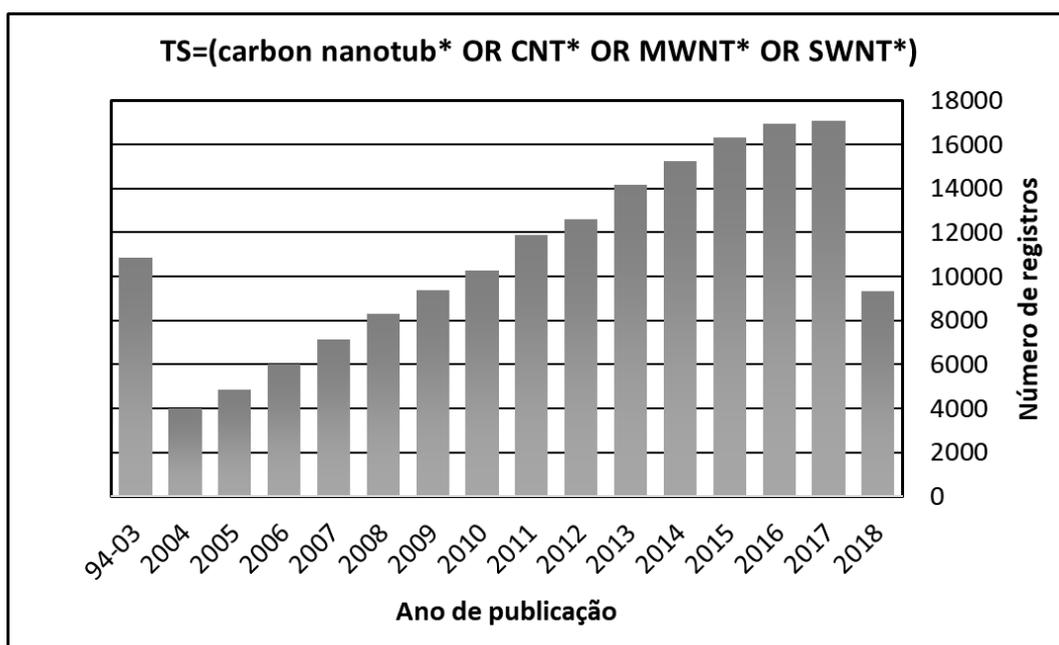


Figura 1.2 Número de registros por ano de publicação ao se pesquisar na Web of Science pelo termo TS=(carbon nanotub\* OR CNT\* OR MWNT\* OR SWNT\*).

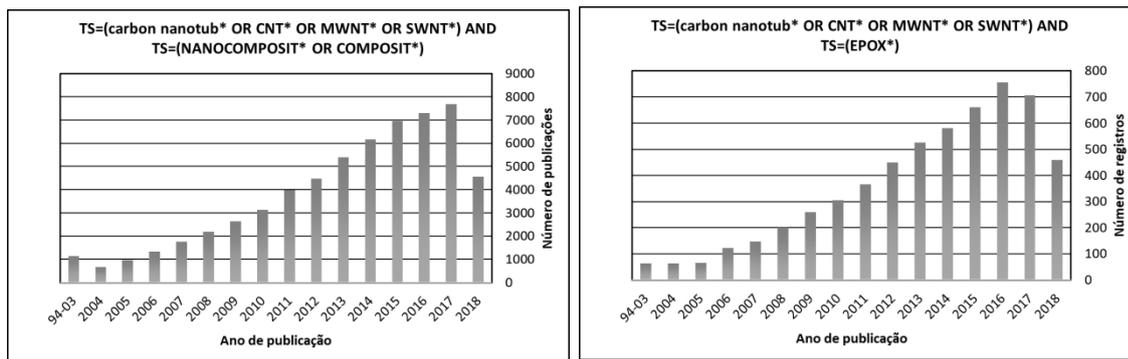


Figura 1.3 Número de registros por ano de publicação ao se pesquisar na Web of Science pelos termos TS=(carbon nanotub\* OR CNT\* OR MWNT\* OR SWNT\*) e TS=(nanocomposit\* OR composit\*) ou TS=(epox\*).

Os nanotubos de carbono são longos cilindros formados por átomos de carbono ligados covalentemente. São materiais que possuem alta flexibilidade, baixa densidade, alta razão de aspecto e ótimas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Por essas razões, os nanotubos de carbono têm sido utilizados em diversas pesquisas para a produção de nanocompósitos com melhores propriedades. Na parte comercial, os nanotubos já têm sido utilizados em diversas aplicações como no quadro de bicicletas, em artigos esportivos e na área eletrônica. No entanto, sua utilização enfrenta dificuldades por conta da dificuldade na dispersão da carga, já que existem fortes interações de van der Waals entre os nanotubos, fazendo com que eles se aglomerem. Além disso, esse material tem ainda um preço elevado quando comparado com outras cargas de reforço, sendo necessário diminuir ao máximo a quantidade necessária para melhorar as propriedades do compósito [3,4].

Liu e Grunlan [5] mostraram que a utilização de argila montmorilonita em nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono, ajuda na dispersão dos nanotubos, aumentando a condutividade do material final e diminuindo o limite de percolação. Muito se deve ao aumento da viscosidade e da interação dos nanotubos com a carga mineral, que impedem que eles se reaglomerem, mantendo a dispersão das cargas. Outros pesquisadores utilizaram carbonato de cálcio [6–8] para aumentar a condutividade elétrica e diminuir o limite de perco-

lação através da diminuição do volume disponível no polímero para os nanotubos ocuparem. Song [9] mostrou que a utilização de um solvente pode aumentar a condutividade elétrica dos nanocompósitos com nanotubos de carbono.

Nesse projeto de pesquisa, nanocompósitos híbridos de epóxi/MWCNT/cargas minerais foram produzidos e estudados, analisando a influência nas propriedades elétricas do nanocompósito variando quatro condições: a concentração de nanotubos de carbono, a concentração das cargas minerais, a viscosidade das resinas poliméricas e a utilização de um solvente orgânico. As cargas minerais propostas possuem diferentes formas geométricas: montmorilonita (lamelar), carbonato de cálcio (esférica) e sepiolita (fibrosa).



## 2 OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de nanocompósitos de resina epóxi contendo nanotubos de carbono e cargas minerais a partir da dispersão direta na resina polimérica ou em acetona, com subsequente polimerização in situ para assim, avaliar a condutividade elétrica dos nanocompósitos e determinar o limite de percolação elétrica. Além disso, avaliou-se as morfologias em diferentes escalas, correlacionando com as propriedades elétricas e dinâmico-mecânicas dos nanocompósitos.



### 3 REVISÃO DA LITERATURA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Esse tópico tem como objetivo apresentar os conceitos básicos de propriedades elétricas, características da resina epóxi, dos nanotubos de carbono e das cargas minerais, e as pesquisas dentro da área de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono.

#### 3.1 Propriedades Elétricas e Dielétricas

##### 3.1.1 Resistividade e Condutividade

A facilidade com que um material transmite uma corrente elétrica pode ser medida pela Lei de Ohm, que relaciona a corrente elétrica ( $I$ ) com a diferença de potencial ou voltagem aplicada ( $U$ ) [10], como apresentado na Equação 3.1:

$$U = RI \quad (3.1)$$

Onde  $R$  é o valor da resistência do material à passagem da corrente. As unidades para  $U$ ,  $R$  e  $I$  são Volts (V), Ohm ( $\Omega$ ) e Amperes (A), respectivamente.

O valor da resistência do material pode também ser calculado a partir de sua propriedade intrínseca, que é a resistividade elétrica ( $\rho$ ), e de suas dimensões, como comprimento ( $d$ ) e a área da seção transversal da amostra ( $A$ ), como apresentado na Equação 3.2:

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (3.2)$$

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) indica a facilidade com que o material conduz uma corrente elétrica e é o inverso da resistividade, como apresentado na Equação 3.3:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.3)$$

As unidades para resistividade e condutividade são ohm.metro ( $\Omega.m$ ) e Siemens/metro (S/m), respectivamente.

A condutividade pode ser relacionada também com os fenômenos de espalhamento dos elétrons que ocorrem quando as cargas são aceleradas pela aplicação de um campo elétrico, que representam uma resistência à passagem dos elétrons no material. Uma forma de indicar a frequência dos eventos de espalhamento é a mobilidade eletrônica ( $\mu_e$ ), sendo sua unidade em metros quadrados por volt-segundo ( $m^2/V.s$ ). Dessa forma, a condutividade elétrica pode ser calculada pela Equação 3.4.

$$\sigma = n|e|\mu_e \quad (3.4)$$

Onde  $n$  é o número de elétrons livres ou de condução por unidade de volume e  $|e|$  é a magnitude absoluta da carga elétrica de um elétron ( $1,6 \times 10^{-19}$  C). Dessa forma, a condutividade de um material é dependente tanto do número de elétrons livres como da mobilidade eletrônica.

Essas equações são utilizadas para as medidas em circuito de corrente contínua, DC. Dois dos métodos mais utilizados são os métodos de duas e quatro pontas [11,12]. No caso do método de duas pontas, aplica-se uma diferença de potencial  $U$  e mede-se a corrente  $I$  que atravessa a amostra. A partir dos dados é possível montar um gráfico  $U \times I$  e, se o material for ôhmico, ter-se a uma reta onde o coeficiente angular é o valor da resistência  $R$ , como visto na equação 3.1. Com esse valor, é possível calcular os valores de resistividade e condutividade a partir das equações 3.2 e 3.3. Essa técnica é válida somente se: 1) o material possuir uma quantidade de portadores de carga alta; e 2) sob uma variação pequena de temperatura, a densidade desses portadores não seja muito afetada. Se essas condições não forem satisfeitas, haverá flutuações nas medidas, não sendo possível calcular as resistências. Dessa forma, não é um método indicado para materiais de condutividade muito baixa.

Já no método de quatro pontas, utiliza-se duas pontas por onde irá passar a corrente e outras duas para medir a tensão. As quatro pontas ficam dispostas

em linha, mantendo uma distância equivalente umas das outras. É muito utilizada para a determinação da condutividade de metais e semicondutores. Nesse caso, para se calcular a resistividade a Equação 3.5 é utilizada:

$$\rho = 2\pi s \frac{U}{I} \quad (3.5)$$

Onde  $s$  é a distância entre as pontas das sondas.

### 3.1.2 Propriedades dielétricas e polarização

Um capacitor consiste de duas superfícies condutoras separadas por um material dielétrico, que é um material isolante que pode exibir uma estrutura de dipolos na presença de um campo elétrico [10,13]. Assim, quando uma voltagem ( $U$ ) é aplicada através desse componente, uma placa fica carregada positivamente e a outra negativamente. A capacitância ( $C$ ) está relacionada à quantidade de carga armazenada ( $Q$ ) em cada uma das placas pela relação apresentada na Equação 3.6:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (3.6)$$

A unidade para a capacitância é o Coulomb por volt ou Farad (F).

Cada material dielétrico possui uma permissividade ( $\epsilon$ ), uma constante que é utilizada para calcular a capacitância a partir da relação entre a área das placas ( $A$ ) e a distância entre elas ( $d$ ), como apresentado na Equação 3.7:

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (3.7)$$

A permissividade do vácuo ( $\epsilon_0$ ) é uma constante universal utilizada nos cálculos e possui o valor de  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m. A relação entre a permissividade do material dielétrico e a permissividade do vácuo é a permissividade relativa,

também conhecida como constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ), como apresentado na Equação 3.8. Como o valor de permissividade do meio dielétrico é maior que o do vácuo, a constante dielétrica sempre será maior que 1, e representa o aumento na capacidade de armazenamento de cargas pela inserção do meio dielétrico entre as placas.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (3.8)$$

Uma das maneiras de explicar o fenômeno da capacitância é através do campo de vetores, onde todo dipolo elétrico possui uma separação entre as cargas elétricas positivas e negativas. O momento de dipolo é um vetor que está direcionado da carga negativa para a positiva que, quando aplicado um campo elétrico, se orienta em relação ao campo. Esse fenômeno de alinhamento dos dipolos é chamado de polarização.

Considera-se que a polarização total do material é a soma dos três tipos de fontes de polarização existentes: eletrônica, iônica e por orientação. A polarização eletrônica pode ser induzida em graus diferentes em todos os átomos. Essa polarização é resultado do deslocamento do centro da nuvem de elétrons carregada negativamente em relação ao núcleo positivo de um átomo pela aplicação de um campo elétrico. Esse tipo de polarização é encontrado em todos os materiais dielétricos enquanto o campo elétrico for aplicado. A polarização iônica ocorre apenas em materiais iônicos que, na presença de um campo elétrico, apresentam os cátions e ânions deslocados em direções opostas. A polarização por orientação é encontrada apenas em substâncias que possuem momentos de dipolo permanentes, em que ocorre a rotação desses momentos na direção do campo aplicado. Os três tipos de polarização estão representados na Figura 3.1.

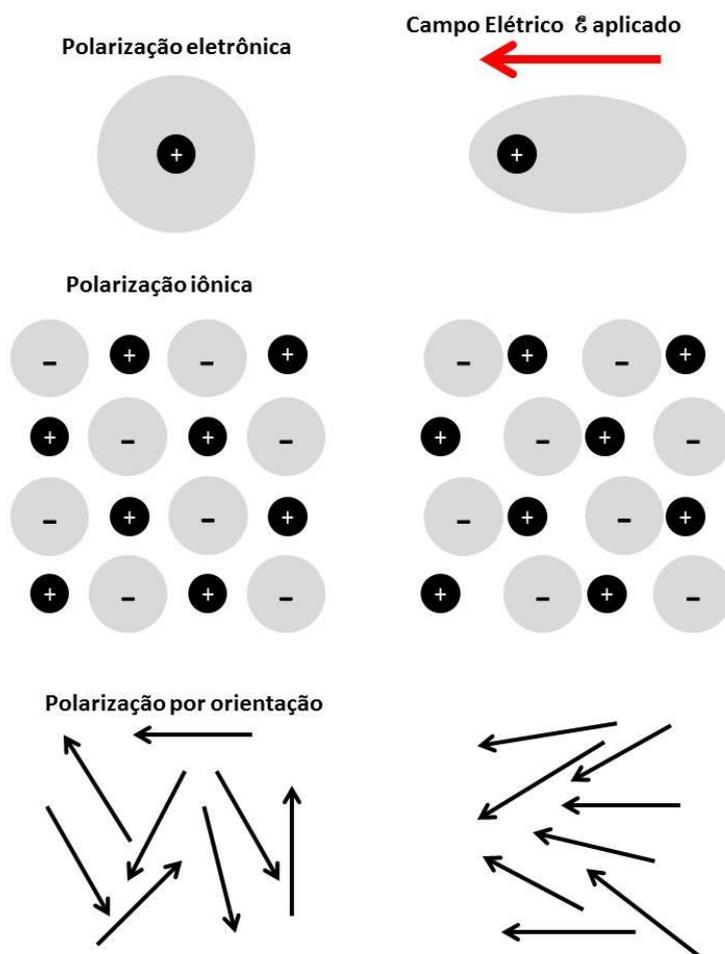


Figura 3.1 Representação dos três tipos de polarização. Adaptado de [10].

Em relação ao comportamento dielétrico de polímeros, pode-se ainda considerar mais dois aspectos: a polarização eletrônica, resultante do acúmulo de íons na interface polímero-eletrodo; e a polarização interfacial, que ocorre em sistemas heterogêneos, como compósitos, onde as fases possuem condutividades e permissividades diferentes, o que leva a um acúmulo de cargas nas interfaces, resultando numa distorção do campo e um aumento da polarização [13,14].

### 3.2 Comportamento em corrente alternada

Em muitas situações práticas, a corrente é alternada (AC), ou seja, a corrente aplicada ou o campo elétrico troca de direção com o tempo. Nesse processo, os dipolos em um material dielétrico tendem a se reorientar a cada mudança de direção de campo e requerem certo tempo para haver esse realinhamento. Em polímeros, esse tempo é relativamente longo, já que ocorre a fricção entre moléculas adjacentes durante a reorientação molecular ou de segmentos moleculares, com movimentos cooperativos entre as cadeias poliméricas [14].

Em um circuito AC, a resistência à passagem de uma corrente, é gerada por resistores, indutores e capacitores. Dessa forma, existem duas componentes desse valor: a primeira é a Resistência (R) do resistor e a segunda é a Reatância (X) que é composta pelo valor das resistências do indutor e do capacitor. Do ponto de vista de energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que na resistência a energia é dissipada na forma de calor, enquanto que na reatância a energia é armazenada em campos elétricos ou magnéticos sem que haja a perda de calor. A reação conjunta de reatância e resistência é definida como impedância [15].

Um material submetido a um campo elétrico AC pode ser representado por um circuito com três elementos em série, como apresentado na Figura 3.2 e a corrente elétrica ( $i$ ) que flui através do circuito em qualquer instante  $t$  é dada pela Equação 3.9:

$$i = I \cos \omega t \quad (3.9)$$

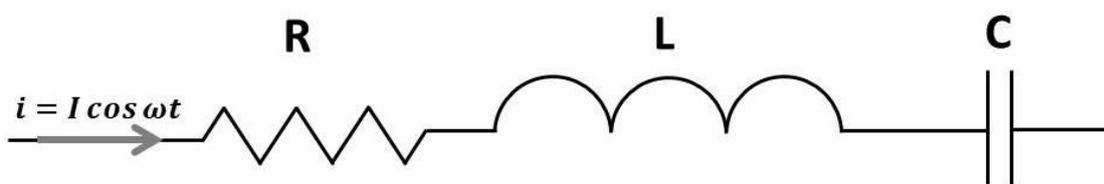


Figura 3.2 Circuito equivalente com uma resistência, um indutor e um capacitor em série. Adaptado de [15].

Onde,  $I$  é a amplitude da corrente e  $\omega$  é a frequência aplicada, temos então valores de tensão instantânea em cada um dos elementos,  $v_R$  (Resistor),  $v_C$  (Capacitor) e  $v_L$  (Indutor). A partir disso, podemos encontrar a relação entre a corrente total ( $I$ ) e a tensão total ( $V$ ) no circuito pela Equação 3.10.

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (3.10)$$

Onde,  $R$  é a resistência,  $L$  a indutância e  $C$  a capacitância, considerando que a reatância no indutor é  $X_L = \omega L$  e no capacitor é  $X_C = 1/\omega C$ , podemos também escrever a expressão como na Equação 3.11:

$$V = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (3.11)$$

O radical na equação é definido como impedância dos três elementos em série e é representado pela letra  $Z$ . Assim, a expressão anterior pode ser reescrita como na Equação 3.12.

$$V = ZI \quad (3.12)$$

Que é uma expressão formalmente idêntica à Lei de Ohm (Equação 3.1), com a impedância desempenhando a mesma função da resistência equivalente em um circuito DC.

Considerando a Equação 3.13:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (3.13)$$

A impedância pode ser imaginada como a hipotenusa de um triângulo retângulo, onde os lados medem  $R$  e  $X_L - X_C$ , e existe um ângulo  $\Phi$  que representa a defasagem entre a tensão total e a corrente máxima, como apresentado na Figura 3.3.

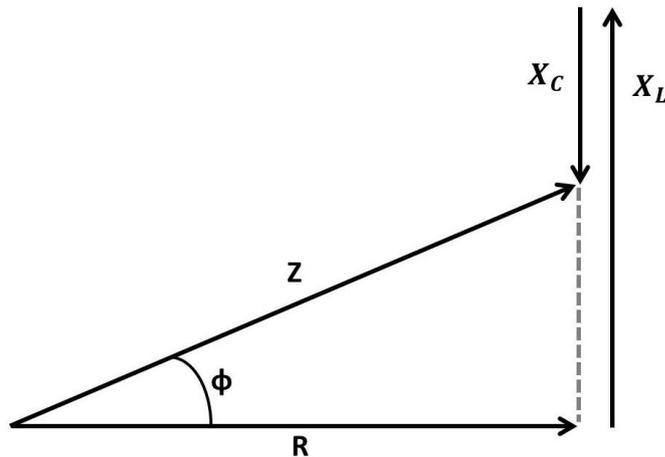


Figura 3.3 Representação vetorial da impedância para R, L e C em série. Adaptado de [15].

Pode-se representar o vetor impedância no plano complexo, utilizando a relação de Euler. Assim, a impedância complexa é dada pela Equação 3.14:

$$\mathbf{Z}^* = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right) = \mathbf{R} + \mathbf{j}(X_L - X_C) \quad (3.14)$$

Onde a componente real ( $Z'$ ) é a resistência (R) e a componente imaginária ( $Z''$ ) é composta pelas reatâncias ( $X_L$  e  $X_C$ ).

Em uma representação do vetor impedância no plano complexo, o vetor paralelo ao eixo x seria a componente real, enquanto o vetor paralelo ao eixo y seria a componente imaginária [16], como apresentado na Figura 3.4.

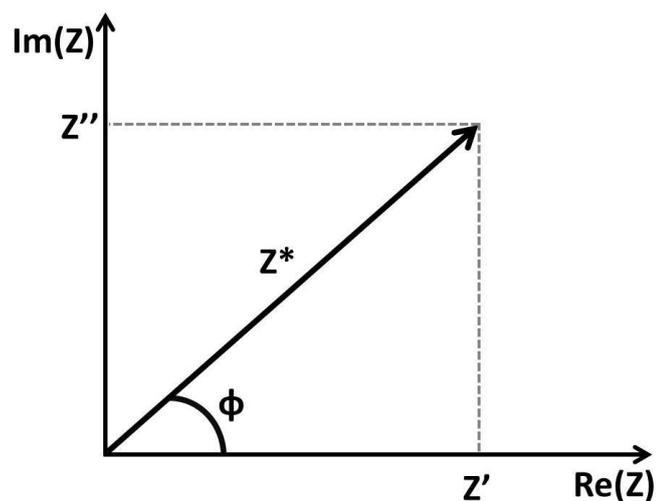


Figura 3.4 Representação no plano complexo da impedância. Adaptado de [16].

O vetor impedância complexa é dado pela Equação 3.15:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (3.15)$$

Onde  $Z'$  e  $Z''$  são dados pelas equações 3.16 e 3.17.

$$Z' = Z \cos(\Phi) \quad (3.16)$$

$$Z'' = Z \sin(\Phi) \quad (3.17)$$

Assim, utilizando essas equações e a relação de Euler, temos que a impedância complexa pode ser escrita pela Equação 3.18.

$$Z^* = Z e^{j\varphi} \quad (3.18)$$

Onde o módulo de  $Z^*$  é dado pela Equação 3.19.

$$Z = |Z^*| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.19)$$

A partir da impedância complexa, é possível obter as propriedades elétricas e dielétricas do material, que podem descrever os movimentos moleculares e os processos de relaxação do material.

A impedância complexa é definida como  $Z^* = Z' - jZ''$ , onde a parte real é  $Z'$  e está relacionada a efeitos puramente resistivos, enquanto que a parte imaginária  $Z''$  está relacionada a efeitos puramente capacitivos.

Para se calcular a condutividade elétrica AC e a constante dielétrica, é necessário utilizar os valores de admitância ( $Y$ ) [13,16,17]. A admitância complexa ( $Y^*$ ) é calculada pelo inverso da impedância complexa, como apresentado na Equação 3.20.

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} \quad (3.20)$$

Sabendo que  $Z^* = Z' - jZ''$ , temos a Equação 3.21.

$$Y^* = \frac{1}{Z' - jZ''} = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} - \frac{jZ''}{Z'^2 + Z''^2} = Y' + jY'' \quad (3.21)$$

Dessa forma, temos as componentes real e imaginária da admitância, como apresentadas nas equações 3.22 e 3.23.

$$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.22)$$

$$Y'' = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.23)$$

A partir dessas equações, é possível calcular a condutividade elétrica e a constante dielétrica. A parte real da admitância está relacionada com a parte resistiva do material e utilizando as dimensões da amostra (área do eletrodo  $A$  e espessura  $d$ ), é possível calcular a condutividade AC pela equação 3.24.

$$\sigma' = \sigma_{AC} = Y' \frac{d}{A} \quad (3.24)$$

A componente imaginária da admitância pode ser utilizada para calcular a constante dielétrica do material a partir da Equação 3.25:

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_r = Y'' \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \quad (3.25)$$

Onde  $\omega$  é a frequência e  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo, que equivale a  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m.

A componente imaginária,  $\varepsilon_r''$ , é denominada de índice de perdas, representa as perdas por aquecimento do material devido ao movimento das cargas, representando a energia necessária para alinhar os dipolos e movimentar as cargas livres. Essa componente pode ser calculada a partir da Equação 3.26.

$$\varepsilon_r'' = Y' \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \quad (3.26)$$

A relação entre a componente imaginária e a componente real fornece a razão entre a energia dissipada e a armazenada no dielétrico, denominada fator de dissipação ou tangente de perda, apresentada na Equação 3.27:

$$\tan \varphi = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{Y'}{Y''} \quad (3.27)$$

A dedução completa das equações apresentadas nessa seção está descrita no ANEXO A.

### 3.3 Condução elétrica em compósitos poliméricos

Devido as suas características químicas, os polímeros normalmente são materiais isolantes, possuindo normalmente uma condutividade elétrica abaixo de  $10^{-10}$  S/m enquanto que metais que são bons condutores elétricos possuem uma condutividade acima de  $10^4$  S/m. Graças a essas propriedades, os polímeros são utilizados em aplicações que requerem um isolamento elétrico, como luvas de borracha e eletroeletrônicos. No entanto, isso acaba sendo um empecilho para algumas aplicações, já que pode ocorrer armazenamento de cargas, que podem ocasionar faíscas e levar a um processo de combustão. Para evitar esse problema, cargas condutoras como negro de fumo ou nanotubos de carbono têm sido incorporadas em polímeros, para assim produzir compósitos condutores. Além da aplicação antiestática mencionada, estes compósitos também podem ser utilizados em proteção contra interferência eletromagnética (EMI), que protege componentes eletrônicos de alguma radiação e deve ter uma resistividade na faixa de 1 a  $10^4$   $\Omega$ .m. Na Figura 3.5 é possível observar a faixa de valores de condutividade elétrica de diversos materiais e suas aplicações.

Condutividade (S/m)	Materiais	Aplicações e exemplos de materiais
1,00E+07	Metais	Prata, cobre, ouro
1,00E+06		
1,00E+05		
1,00E+04		
1,00E+03		
1,00E+02		
1,00E+01	Semicondutores	Adesivos e recobrimentos condutivos
1,00E+00		
1,00E-01		
1,00E-02		
1,00E-03		
1,00E-04		
1,00E-05		
1,00E-06		
1,00E-07		
1,00E-09	Isolantes	Óxido de alumínio
1,00E-10		
1,00E-11		
1,00E-12		
1,00E-13		
1,00E-14		
1,00E-15		Plásticos isolantes

Figura 3.5 Faixa de condutividades elétricas e suas aplicações. Adaptado de [6,14].

Para explicar o mecanismo de condução nesses materiais, algumas teorias foram propostas como a Teoria da Percolação, de Tunelamento de Elétrons (Tunneling) e de Saltos de Elétrons (Hopping) [16,18–20].

**Teoria da Percolação:** para uma matriz de  $N$  quadrados (sítios), grande o bastante para se desconsiderar qualquer efeito em suas fronteiras, uma fração desses quadrados é preenchida de forma aleatória por um ponto preto no centro, que representa a carga condutora. Sendo  $p$  a probabilidade de que os sítios estejam ocupados e  $(1-p)$  a probabilidade de que os sítios estejam desocupados, o número de sítios ocupados será  $pN$  e de desocupados  $(1-p)N$ . Define-se *cluster* como um grupo de quadrados vizinhos preenchidos pelos pontos pretos, mas somente aqueles tenham os lados em comuns são considerados vizinhos. Esses clusters podem ser considerados como aglomerados das cargas em compósitos poliméricos.

Para uma pequena concentração de cargas condutoras, haverá poucos sítios ocupados e muitos desocupados, fazendo com que a distância média entre as partículas seja grande e que a condução seja limitada pela matriz polimérica isolante. Conforme a concentração aumenta, o número de sítios ocupados também aumenta até que se chegue a uma concentração em que se inicia o caminho condutivo por todo o material, aumentando a condutividade em várias ordens de grandeza com pouca variação na concentração. Essa concentração crítica é conhecida como limite de percolação ( $p_c$ ). Para altas concentrações de carga, forma-se uma rede tridimensional com vários caminhos condutivos, em que a condutividade se torna menos sensível a uma variação na concentração das cargas. A Figura 3.6 apresenta um esquema da teoria da percolação, e a Figura 3.7 apresenta um gráfico da condutividade elétrica em função da concentração de carga, demonstrando o efeito da teoria da percolação na propriedade elétrica.

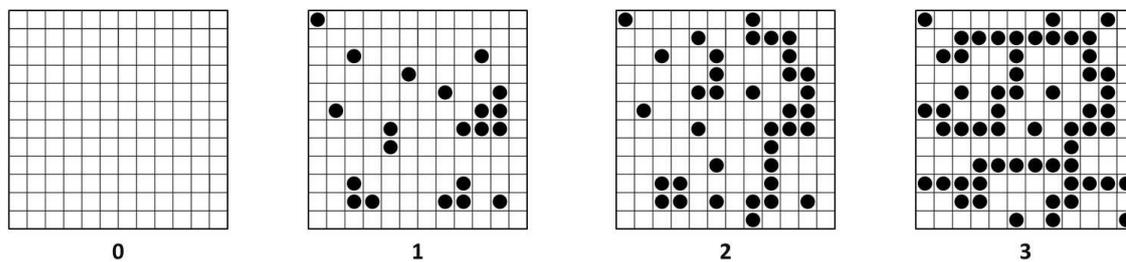


Figura 3.6 Representação da teoria da percolação. Adaptado de [18].

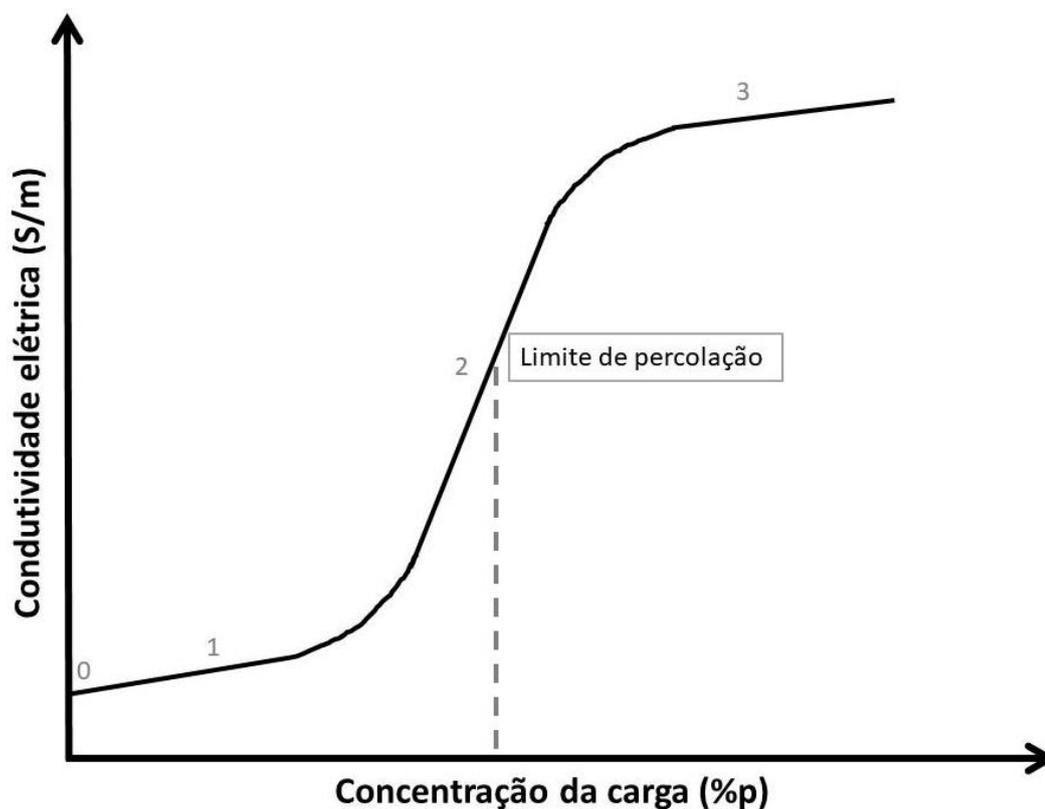


Figura 3.7 Gráfico da condutividade elétrica em função da concentração da carga condutiva, com números representando cada uma das situações da Figura 3.6. Adaptado de [21].

O modelo de condutividade elétrica em compósitos é dado pela Equação 3.28:

$$\sigma_c \propto \sigma_o(p - p_c)^t \quad (3.28)$$

Onde  $\sigma_0$  é a condutividade elétrica da carga e  $t$  é o expoente crítico que depende da dimensionalidade, ou seja, para uma rede bidimensional, tem-se  $t$  entre 1,1 e 1,3 e para uma rede tridimensional entre 1,6 e 2,0.

**Teoria de Tunelamento de Elétrons (Tunneling):** Em compósitos poliméricos, as cargas dispersas na matriz ficam revestidas por uma fina camada de material isolante, não havendo um contato direto entre as partículas. Seria de se esperar que não houvesse condução por causa dessa camada, mas ocorre graças ao efeito túnel. Quando existe uma distância muito pequena entre dois estados localizados, no caso uma camada fina menor que 10 nm entre as partículas, o elétron consegue passar através da barreira potencial de energia  $V_0$ , mesmo não possuindo energia  $E$  suficiente para superar essa barreira ( $V_0 > E$ ). Dessa forma, o elétron pode continuar o seu movimento e apresentar condutividade elétrica no compósito polimérico. A representação do efeito túnel está ilustrado na Figura 3.6.

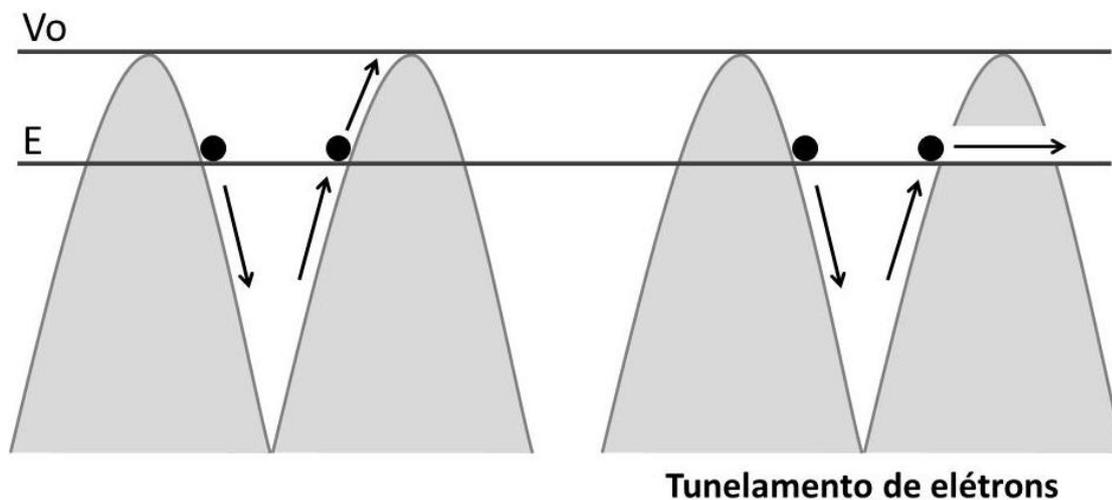


Figura 3.8 Representação do tunelamento de elétrons. No caso da esquerda, o elétron deve chegar até o nível de energia  $V_0$  para passar pela barreira de energia, enquanto que na direita, apenas até o nível  $E$ . Adaptado de [16].

**Teoria de saltos de elétrons (Hopping):** essa condução ocorre quando os portadores de carga saltam a barreira de potencial de um estado localizado

para outro estado localizado e o elétron deve possuir energia maior que a barreira potencial e, ao saltá-la, muda de posição e energia.

Esses saltos são muito dependentes da temperatura e da frequência de oscilação do campo elétrico. No caso da frequência, quando esta é baixa, as cargas condutoras podem saltar barreiras longas e de grande energia e com o aumento da frequência elas ficam em regiões localizadas que contêm barreiras de baixa energia. Dessa forma, essa forma de condução se torna mais significativa em altas frequências. Uma representação dessa diferença das barreiras de energia está apresentada na Figura 3.9.

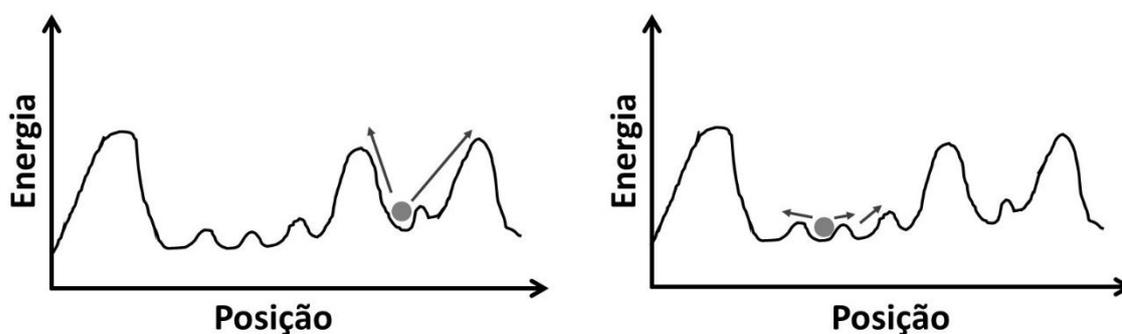


Figura 3.9 Diagrama de barreira potencial no processo de condução por hopping em baixas frequências (à esquerda) e altas frequências (à direita). O ponto seria o portador de carga e as setas os caminhos que serão feitos dependendo da frequência de oscilação. Adaptado de [16].

Algumas características das cargas afetam a condutividade do compósito, como tamanho (quanto maior a partícula, menor é a resistência), dureza (quanto menos rígida a carga, maior a área de contato entre as partículas devido à deformação e maior a condutividade), formato (uma razão de aspecto maior que um pode reduzir o limite de percolação) e distribuição das cargas na matriz (dependendo da orientação e de como ocorre o processamento, pode ou não diminuir o limite de percolação) [20].

### 3.4 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono são materiais formados pelo enrolamento das folhas de grafeno, formando cilindros, fechados ou não por hemi-fulerenos, que possuem um diâmetro na faixa de alguns nanômetros e um comprimento que pode variar de alguns micrometros até centímetros [3,22]. Mesmo existindo artigos mais antigos reportando a existência dos nanotubos de carbono, considera-se que esses materiais foram reportados pela primeira vez em 1991, por Iijima [23]. Já os primeiros nanocompósitos produzidos com nanotubos de carbono só foram reportados em 1994 por Ajayan [24].

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em dois tipos: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS ou SWNT do inglês *Single Walled Carbon Nanotubes*) que são compostos por apenas uma folha de grafeno; e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM ou MWNT do inglês *Multiwalled Carbon Nanotubes*), onde vários grafenos se enrolam de forma concêntrica, como um tubo coaxial, com uma distância interplanar muito parecida com a do grafite. As ligações existentes entre os carbonos da folha que forma o nanotubo é do tipo  $sp^2-sp^2$ , uma ligação química muito forte que confere uma alta resistência mecânica aos nanotubos, como demonstra os altos valores de módulo elástico (640 GPa a 1 TPa) e resistência a tração (150 a 180 GPa). Entretanto, mesmo com esta alta rigidez os nanotubos de carbono apresentam alta flexibilidade devido à sua dimensão nanométrica. Além disso, os nanotubos possuem uma alta condutividade térmica (maior que 6000 W/m.K) e excelentes propriedades elétricas (condutividade da ordem de  $10^5$  S/m) , sem contar a baixa densidade e a grande razão de aspecto (entre 300 e 1000) [3,22].

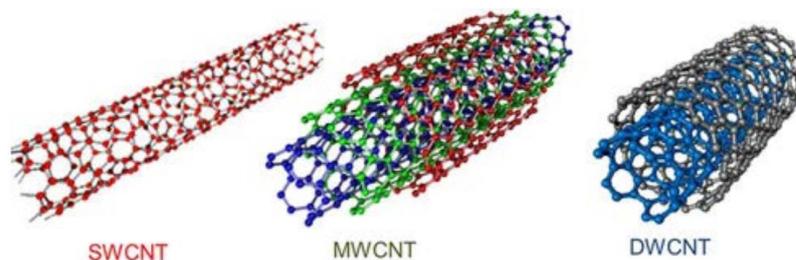


Figura 3.10 Representação dos tipos de estruturas dos nanotubos de carbono: nanotubos de parede simples, múltiplas e dupla (da esquerda para direita). Retirado de [25]

A forma como os nanotubos são formados influencia nas propriedades de transporte, particularmente nas propriedades elétricas. A forma como é enrolado é descrito pela quiralidade do nanotubo, definido pelo vetor circunferencial  $C_h = na_1 + ma_2$ , onde os inteiros  $(n, m)$  são números de passos ao longo do vetor unitário  $(a_1$  e  $a_2)$  da rede hexagonal. Assim, é possível classificar os nanotubos em três tipos de orientação dos átomos de carbono ao redor da circunferência do nanotubo, que são armchair ( $n = m$ ), zig-zag ( $n = 0$  ou  $m = 0$ ) e quiral (todos os outros). Um SWNT pode ser metálico, semimetálico ou semicondutor dependendo da quiralidade. Já para MWNT, os tubos possuem uma variedade de quiralidades, sendo difícil de prever as propriedades físicas [3]. A Figura 3.11 apresenta um esquema das quiralidades possíveis no nanotubo de carbono. A Tabela 3.1 apresenta valores de algumas propriedades dos dois tipos de nanotubos e a comparação com seus alótropos.

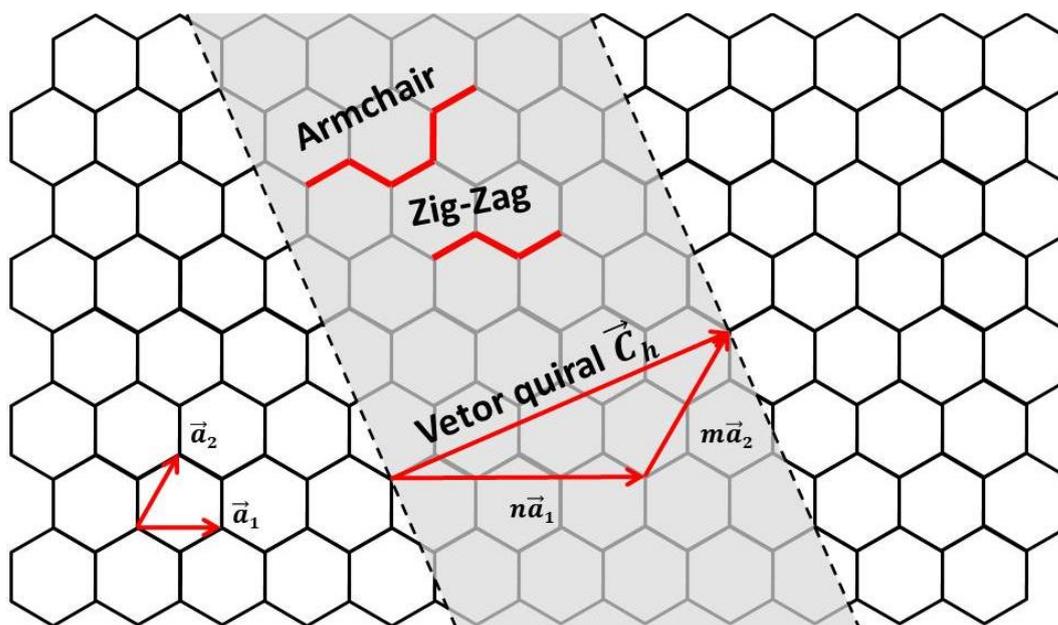


Figura 3.11 Esquema do modo de enrolar a folha de grafeno em diferentes quiralidades. Adaptado de [26].

Tabela 3.1 Propriedades de alguns alótropos do carbono. Adaptado de [21]

Propriedades	Grafite	Diamante	SWNT	MWNT
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,9 – 2,3	3,5	0,8	1,8
Condutividade elétrica (S/m)	4x10 <sup>5</sup> a/330 b	10 <sup>-13</sup> - 1	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>8</sup>	10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup>
Condutividade térmica (W/mK)	298 a / 22 b	900 – 2320	6000	2000
Coeficiente de expansão térmica (K <sup>-1</sup> )	-1 x 10 <sup>-6</sup> a / 2,9 x 10 <sup>-5</sup> b	10 <sup>-6</sup>	-	-
Estabilidade térmica ao ar (°C)	450 – 600	< 600	> 600	> 600

a = no plano; b = transversal

Entre as maneiras de se produzir nanotubos de carbono, a principal é a deposição química de vapor (CVD), que é o método que possibilitou a produção

nanotubos de qualidade em grande escala. O método é baseado na decomposição de precursores de carbono (hidrocarbonetos, álcoois, etc) em fornos com alta temperatura e atmosfera controlada, seguido da deposição de átomos de carbono em um substrato metálico adequado. Essa técnica oferece um controle maior sobre o comprimento e a estrutura dos nanotubos produzidos. A otimização do processo, o maior rendimento da produção, a redução dos resíduos e a utilização de matérias primas mais baratas, fizeram também que os preços se tornassem menores, possibilitando uma maior utilização dos nanotubos de carbono [3,4,22].

Grande parte da produção dos nanotubos tem sido voltada para incorporação em materiais compósitos, já havendo aplicações comerciais como quadros de bicicleta, artigos esportivos, tintas antiincrustantes para navios, circuitos impressos e proteção contra descarga eletroestática (ESD). Além disso, muitas pesquisas têm sido realizadas para que a gama de aplicações possa ser maior, assim espera-se poder utilizar os nanotubos de carbono em filmes condutores transparentes, filmes finos eletrônicos, purificadores de água e aplicações na área de biotecnologia [4].

### **3.5 Epóxi**

A resina epóxi é um pré polímero que pode ser curado utilizando diversos agentes de cura e meios reacionais, que irão resultar em diferentes propriedades para as diferentes combinações, formando assim o polímero termofixo. Por causa de suas excelentes propriedades mecânicas, alta aderência a diversos substratos e excelente resistências térmica e química, a resina é utilizada em diversos campos, como recobrimento, compósitos reforçados com fibras de vidro ou carbono, e adesivos [27].

As resinas epóxi utilizadas para processar o material são pré-polímeros de baixa massa molar com mais de um grupo epóxi em sua estrutura química. O grupo epóxi é apresentado na Figura 3.12.

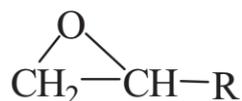


Figura 3.12 Grupo epóxi [27].

Uma das principais resinas utilizadas é a resina epóxi de diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA). Essa resina é produzida a partir da reação entre a epiclo- rohidrina e do bisfenol-A na presença de um catalisador básico. Dependendo de sua massa molar, ela pode ser um líquido (baixa massa molar), mais viscosa ou um sólido (alta massa molar). A reação e os compostos envolvidos estão ilustra- dos na Figura 3.13. A reação acontece em duas etapas: primeiro o anel do epóxi é aberto e então formado novamente, com a formação de um subproduto, no caso o ácido clorídrico, que é retirado pela presença do catalisador básico [28]. Essa reação mais detalhada está apresentada na Figura 3.14.

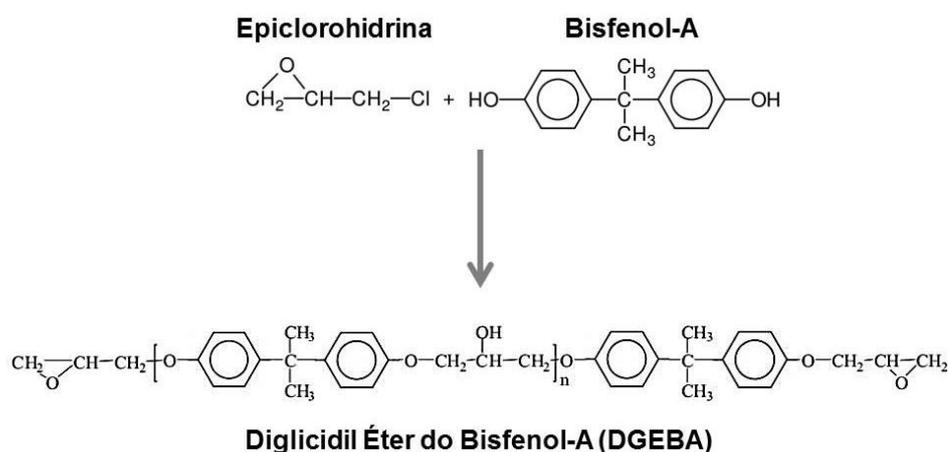


Figura 3.13 Reação da epiclo- rohidrina e do bisfenol-A para a formação do digli- cidil éter do bisfenol A (DGEBA). Adaptado de [27,28].

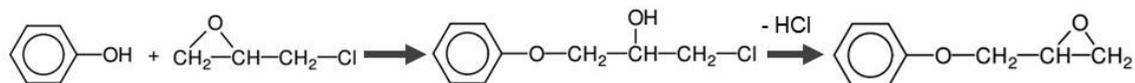


Figura 3.14 Reação detalhada para a formação do epóxi. Adaptado de [28].

Entre os tipos de agente de cura, existem aqueles que contêm grupos aminas, os quais irão reagir com o grupo epóxi do pré-polímero, formando as

ligações cruzadas do polímero termofixo. Para que isso ocorra, esses agentes de cura devem possuir pelo menos três hidrogênios ativos e dois grupos amina na molécula, calculando-se a quantidade ótima de agente de cura a partir do EEW (Epoxide Equivalent Weight), que relaciona o número de mols de hidrogênios ativos com os de grupos epóxi. As aminas alifáticas reagem prontamente com a resina epóxi e curam a temperatura ambiente, além de terem um baixo custo e uma viscosidade baixa, que permite uma fácil mistura com a resina. No entanto, são muito voláteis e tóxicos, geram uma grande quantidade de calor e tem um pot life curto. Normalmente é necessária ainda uma pós-cura para que a reação seja completa e as propriedades do material final sejam melhores. No entanto, a Tg não chega a valores muito altos, alcançando temperaturas próximas a 120°C. Resinas curadas com compostos com amina são fortes, possuem grande adesão a diversos substratos, são resistentes a álcalis e alguns ácidos orgânicos, mas não são muito resistentes a solventes orgânicos [29,30]. O trietilenotetramina (TETA) é um agente de cura com aminas alifáticas e foi utilizado nesse trabalho. Sua estrutura química é apresentada na Figura 3.15.

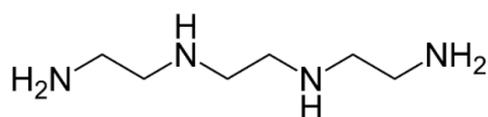


Figura 3.15 Estrutura química do trietilenotetramina (TETA) [6].

Ao se utilizar agentes de cura com grupos amina, a reação de cura ocorre por poliadição, com a abertura do anel do epóxi e sem a formação de subprodutos voláteis. Quando há uma amina primária, ou seja, que está ligada a apenas um radical e possui dois hidrogênios ativos, a reação ocorre em duas etapas. Primeiramente, um grupo epóxi reage com o grupo amina, formando uma ligação entre as duas moléculas e produzindo uma amina secundária. Em seguida, há a reação com outro grupo epóxi e a formação de uma amina terciária. As reações irão seguir com outros grupos amina, formando ramificações até obter uma estrutura tridimensional com ligações cruzadas [28,30]. A reação descrita está apresentada na Figura 3.16.

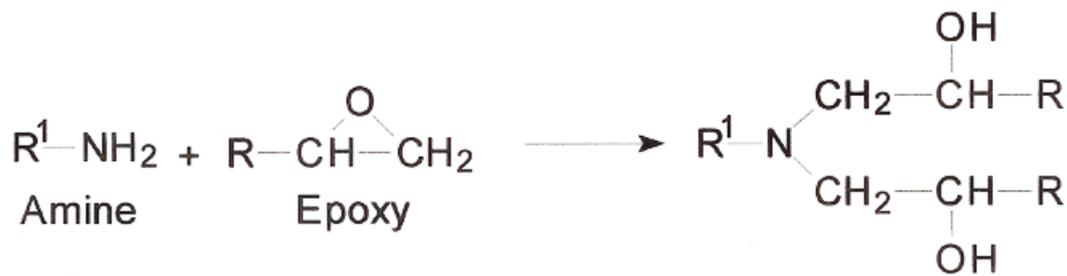


Figura 3.16 Reação do epóxi com um agente de cura com amina primária [30].

### 3.6 Sonicação

Como o processamento dos nanocompósitos acontece in situ, a utilização de ondas ultrassônicas se mostra um método possível para dispersar as cargas na matriz polimérica. As ondas ultrassônicas ocorrem em frequências entre 20KHz e 10 MHz, sendo que a faixa de interesse é o do power ultrasound, entre 20 KHz e 1 MHz, onde pode-se ter as mudanças químicas e físicas a partir da cavitação acústica, em que há a formação, crescimento e colapso de microbolhas dentro da solução ou dispersão [31,32].

Quando aplicado em líquidos, as ondas ultrassônicas consistem de ciclos sucessivos de fases de rarefação e compressão transmitidas por vibrações mecânicas. Os ciclos de compressão fazem com que as moléculas no líquido se aproximem, enquanto que nos ciclos de rarefação as moléculas se afastam. Quando a amplitude de pressão excede a resistência à tensão superficial do líquido nas regiões de expansão, pequenos vazios de vapor são formados, chamados de bolhas de cavitação. Essas bolhas de cavitação crescem rapidamente e, quando não pode mais absorver energia, elas implodem, gerando alta turbulência local e liberando alta energia aumentando a temperatura e pressão acima de 5000 K e 500 atm, respectivamente, e resfriando a uma taxa de 109 K/s [31,32]. A Figura 3.17 apresenta um resumo de como é todo o ciclo de formação, crescimento e colapso das bolhas no processo com ultrassom.

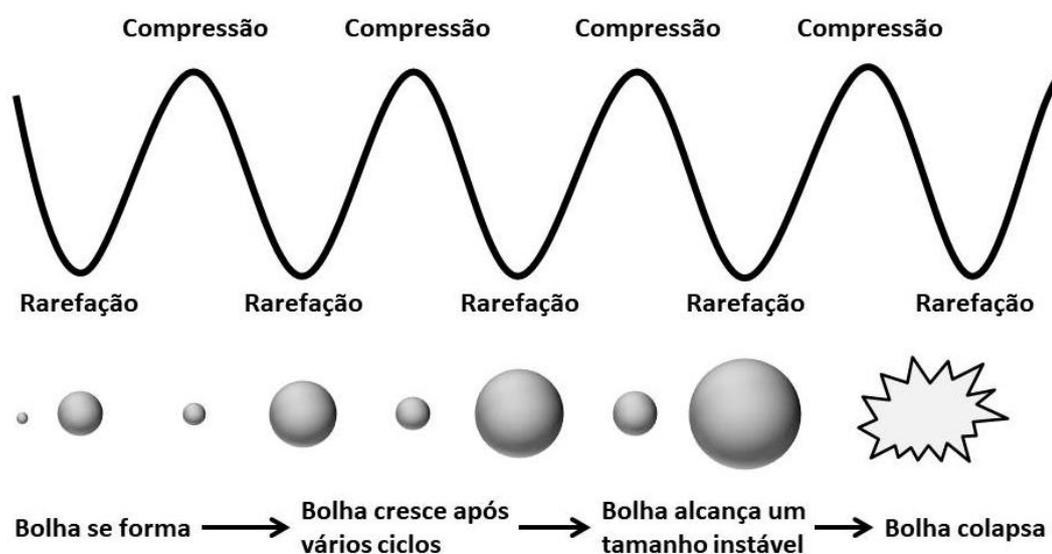


Figura 3.17 Representação da formação, crescimento e colapso das bolhas após diversos ciclos de oscilação do processo por ultrassom [31].

Os ciclos de compressão e rarefação aplicados nas bolhas formadas geram grandes taxas de cisalhamento, justificando sua utilização no processamento de nanocompósitos poliméricos, onde são necessárias altas taxas de cisalhamento para dispersar as partículas de forma eficiente [33].

### 3.7 Nanocompósitos com nanotubos de carbono

Por conta das excelentes propriedades dos nanotubos de carbono, eles têm sido utilizados para produzir nanocompósitos poliméricos com melhores propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Além disso, devido à alta razão de aspecto, necessita-se de teores muito pequenos de nanotubos para que se possa alcançar as propriedades desejadas. No caso das propriedades elétricas, o limite de percolação é muito menor que de cargas condutivas convencionais. Para o negro de fumo e partículas metálicas a concentração é de 3 a 15% para o primeiro e acima de 60% em massa para o segundo, enquanto que para nanotubos esta concentração se situa entre 0,002 a 4% em massa, dependendo do tipo de nanotubo e do processamento utilizado [34].

Li e colaboradores [34] compararam os nanocompósitos produzidos por diferentes processamentos, utilizando processos menos ou mais severos. No

caso do processo mais severo, os nanocompósitos obtidos apresentaram a melhor morfologia, tanto em relação a desagregar os nanotubos, como obter uma distribuição homogênea dos aglomerados. No entanto, quando medido a condutividade elétrica, a amostra não apresentou percolação, mesmo com altas concentrações. Isso foi atribuído à quebra dos nanotubos, o que diminui a razão de aspecto, e à funcionalização, que formou uma barreira para a condução elétrica. A partir de uma comparação dos resultados com um modelamento matemático, os autores mostraram que a concentração de percolação é dependente tanto do volume ocupado, como da razão de aspecto e do estado de dispersão, considerando os aglomerados e os nanotubos individuais.

Um estudo feito por Ma e colaboradores [21], simulou quantas partículas existiriam dentro de certo volume, para mostrar a influência do tamanho da carga com relação à forma de ocupar o volume no nanocompósito e a área superficial final. Para isso, estipulou-se um volume fixo (um cubo de  $1 \text{ mm}^3$ ) e uma concentração volumétrica de 0,1% para todas as cargas. A Tabela 3.2 apresenta as dimensões das cargas, a densidade e o número de partículas existentes no cubo e a Figura 3.18 apresenta um esquema de como seria essa distribuição no volume proposto. Pode-se observar que a quantidade de partículas dos nanotubos de carbono foi muito maior do que as outras cargas, por causa de suas dimensões e densidade, que são menores que das outras cargas. Além disso, a área superficial total foi também maior, o que promove uma maior eficiência como carga de reforço no nanocompósito em conjunto com a alta razão de aspecto.

Tabela 3.2 Dimensões e número de partículas nos compósitos com diferentes cargas. Adaptado de [21]

Carga	Dimensão média	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Número de partículas
Partícula de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100 μm de diâmetro	4	1,9
Fibra de carbono	5 μm de diâmetro e 200 μm de comprimento	2,25	255 (L/D = 40)
GNP (Graphite nanoplatelets)	45 μm de comprimento e 7,5 nm de espessura	2,2	6,58 x 10 <sup>4</sup>
CNT	12 nm de diâmetro e 20 μm de comprimento	1,8	4,42 x 10 <sup>8</sup> (L/D > 1000)

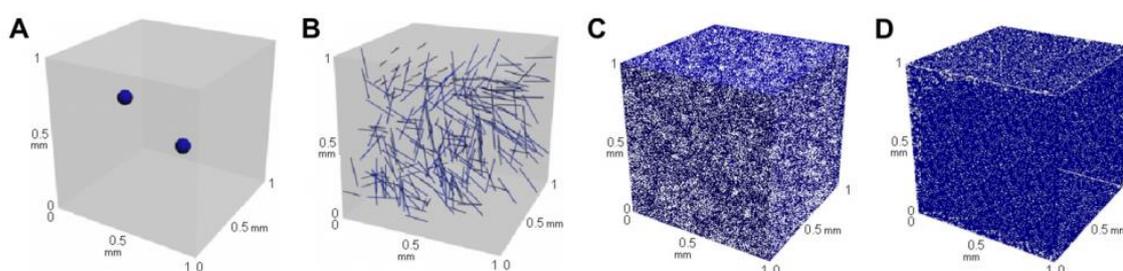


Figura 3.18 Distribuição das cargas com concentração volumétrica de 0,1% no volume de 1 mm<sup>3</sup>. A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; B: Fibras de carbono; C: GNP; D: CNT. Retirado de [21]

Pode-se perceber pela figura que os nanotubos ocupam quase todo o espaço do cubo, com uma concentração volumétrica muito baixa. No entanto, isso tudo foi obtido, supondo uma distribuição homogênea das cargas, o que acontece com maior dificuldade com os GNPs e os CNTs, já que existem forças de van der Waals entre as partículas, o que seria muito mais difícil de simular. Os nanotubos que são fornecidos normalmente são um aglomerado de 50 até algumas centenas de nanotubos individuais e se mantem juntos graças as forças de van der Waals. Nesse caso, o desafio é realizar a dispersão, separando os nanotubos individuais e de seus aglomerados, estabilizando para evitar uma aglomeração secundária [21]. A qualidade da dispersão, depende da escala em que se observa. Quando se utiliza uma escala nanométrica, a dispersão se refere a

quebrar os agregados de nanotubos. Por outro lado, numa escala micro ou macro, é importante a distribuição espacial dos aglomerados. Pode ocorrer de haver uma boa dispersão dos nanotubos, com a separação dos aglomerados, mas estes estarem distribuídos de forma não uniforme na matriz polimérica [34].

Como visto, uma das maiores preocupações do processamento é com relação a dispersão dos nanotubos, já que quanto melhor a dispersão, maior será a interação interfacial com a matriz polimérica e melhores serão as propriedades finais do nanocompósito produzido [3,35]. No entanto, os nanotubos, sem qualquer funcionalização, não apresentam uma grande interação com polímeros, sendo difícil sua dispersão. Dessa forma, muitos métodos têm sido propostos para a produção dos nanocompósitos e assim possibilitar produtos com melhores propriedades.

Um dos métodos mais aplicados é o método em solução. Nesse processo, os nanotubos são dispersos em um solvente adequado, com a utilização de mistura mecânica de alta rotação e/ou por sonicação de alta potência. Em seguida, há a mistura dessa dispersão com o polímero ou uma solução com polímero, com subsequente evaporação do solvente para formar o compósito. Quando a sonicação é utilizada, há o problema da quebra dos nanotubos de carbono, devido à uma alta potência ou tempos muito longos. Em casos extremos, as camadas de grafeno podem ser totalmente destruídas, produzindo nanofibras amorfas, o que deteriora as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas da carga e, conseqüentemente, do nanocompósito. Além disso, o polímero ou a solução tem um grande aquecimento, sendo necessário a utilização de um banho de gelo para manter a temperatura baixa. Outro problema do método em solução é a maior probabilidade de os nanotubos se aglomerarem durante a evaporação [3,21,35]. Uma das maneiras de auxiliar o processo é a utilização de surfactantes, que tornam a dispersão mais estável. No entanto, essas substâncias podem ser prejudiciais as propriedades de transporte de cargas, já que os surfactantes permanecem no compósito final [3].

Em 2002, Allaoui e colaboradores [36] produziram compósitos de epóxi/nanotubos de carbono. Os nanotubos foram dispersos primeiramente em metanol, utilizando um agitador magnético. Após a evaporação do solvente, os

nanotubos foram misturados na resina de forma manual. A percolação elétrica ocorreu entre 0,5 e 1% em massa, alcançando uma condutividade de 0,1 S/m para a concentração de 1% em massa de nanotubos.

Em 2003, Barrau e colaboradores [37] produziram compósitos de epóxi/nanotubos de carbono. A carga foi dispersa primeiramente em etanol em um banho de ultrassom por duas horas. Após a adição da resina à dispersão, realizou-se o processo de ultrassom por mais uma hora. A condutividade passou de  $10^{-14}$  S/m da resina pura para  $8 \times 10^{-5}$  S/m numa concentração de 0,4% em massa e a percolação ocorreu entre 0,2 e 0,4% em massa.

Os nanotubos obtidos por empresas muitas vezes podem conter impurezas, como catalisadores metálicos e materiais compostos por carbono, que prejudicam as propriedades dos nanotubos e a dispersão na matriz polimérica, sendo necessária a purificação. No entanto, o processo pode ser danoso ao material por introduzir defeitos na rede dos nanotubos. Em 2005, Kim e colaboradores [38] produziram compósitos de epóxi/MWNT. Os nanotubos passaram por um processo de oxidação em soluções com ácidos em diversas condições, para remover as impurezas da carga. Em seguida, os nanotubos foram dispersos em acetona com a utilização de um banho de ultrassom por 2 horas, com auxílio da adição de um surfactante. A resina epóxi foi adicionada à dispersão e fez-se mais uma hora de ultrassom. Ao colocar o agente de cura, fez-se mais uma homogeneização com a utilização de uma calandra de dois rolos. A partir das medidas de condutividade e pelas imagens de microscopia eletrônica, pode-se constatar que os nanotubos que passaram por condições mais severas (maior tempo, temperatura e concentração de ácido) foram mais danificados. A percolação das amostras com nanotubos que passaram pelas condições menos e mais severas foram 0,017% e 0,077% em volume, respectivamente.

Outro método de dispersão de nanotubos de carbono é a polimerização in situ, em que os nanotubos são dispersos diretamente no monômero que será utilizado para a polimerização. Para realizar essa dispersão, algumas técnicas são utilizadas, como a mistura mecânica em alta rotação, sonicação, moinho de bolas e a calandra de três rolos. A funcionalização pode auxiliar nessa dispersão,

podendo até aumentar a interação dos nanotubos com a matriz polimérica, formando ligações covalentes entre os dois. Uma limitação é que, com a polimerização e a interação com os nanotubos, a viscosidade da amostra pode aumentar durante o processamento, limitando o método de polimerização *in situ* [3].

Em 2003, Sandler e colaboradores [39] produziram compósitos de epóxi com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sintetizados por um processo de CVD por injeção, o que manteve os nanotubos alinhados durante a síntese. Para misturar com a resina epóxi, utilizou-se um misturador mecânico a uma rotação de 2000 rpm por uma hora. A concentração de percolação foi calculada em 0,0025% em massa, partindo de uma condutividade de  $10^{-9}$  S/m na resina sem nanotubos para  $10^{-3}$  S/m com uma concentração de 0,005% em massa, alcançando  $3 \times 10^{-2}$  S/m com 0,1%.

Em 2006, Gojny e colaboradores [40] produziram compósitos de epóxi com diferentes cargas de carbono. As nanopartículas foram dispersas na matriz polimérica com a utilização de uma calandra de três rolos. Parte dos nanotubos foram funcionalizados e constatou-se que as amostras produzidas com estes tiveram uma concentração de percolação maior que as amostras produzidas com nanotubos não funcionalizados. Isso ocorreu porque o processo de funcionalização quebra os nanotubos, o que diminui a razão de aspecto, e altera a estrutura do material, com a inserção de grupos funcionais que diminuem a condutividade elétrica dos nanotubos. As amostras com nanotubos não funcionalizados apresentaram uma percolação abaixo de 0,1% em massa e alcançou-se uma condutividade elétrica de  $10^{-4}$  S/m na concentração de 0,1%, chegando em 0,01 S/m em 0,5% em massa. Já para os nanocompósitos com nanotubos funcionalizados, para alcançar o mesmo valor de  $10^{-4}$  S/m, foi necessário entre 0,5 e 0,7% em massa dessa carga.

## 3.8 Cargas Minerais

### 3.8.1 Montmorilonita

A montmorilonita é uma das argilas mais utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos, o que se deve à sua habilidade de expansão e inchamento extensivo entre as camadas. Essa argila faz parte da família dos 2:1 filossilicatos, com uma rede cristalina de camadas 2D onde a folha octaédrica central une duas folhas tetraédricas de sílica, assim os íons de oxigênio pertencem as duas folhas. Substituições isomorfas do silício por alumínio na folha tetraédrica e de alumínio por ferro ou magnésio na folha octaédrica fornecem uma carga negativa à rede cristalina. Dessa forma, ocorre uma atração de cátions como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^+$ , localizados entre as lamelas, de modo a contrabalancear a carga negativa. As camadas possuem aproximadamente 1 nm de espessura com alta razão de aspecto e área superficial ( $700\text{-}800\text{m}^2/\text{g}$ ). Essas camadas se organizam paralelamente uma a outra, empilhando com um espaçamento regular, chamado de intercamadas. A soma da espessura da camada e da intercamada é chamada de espaçamento basal [41]. A estrutura da montmorilonita é apresentada na Figura 3.19.

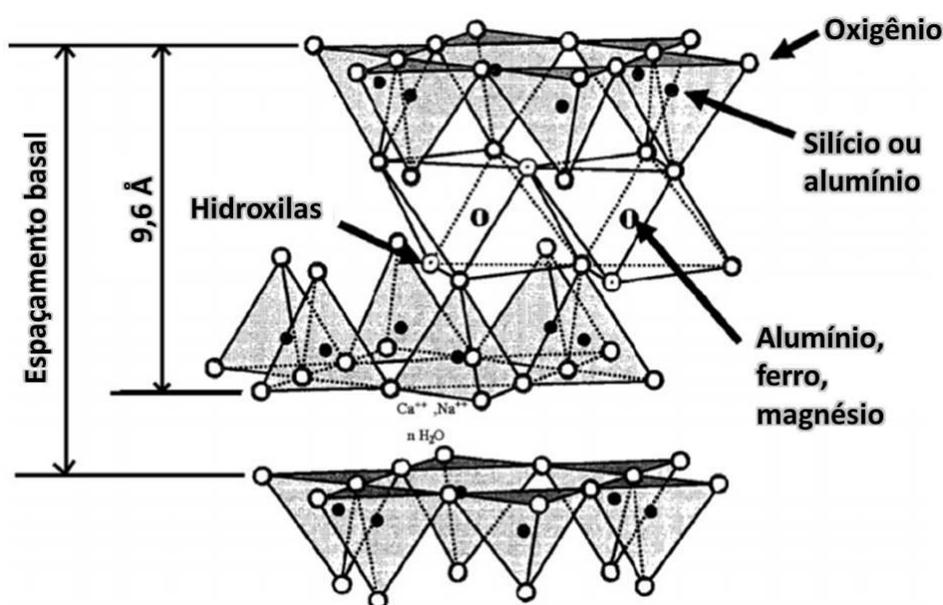


Figura 3.19 Estrutura química de uma argila Montmorilonita. Adaptado de [41].

Como a natureza da montmorilonita é hidrofílica, para que seja compatível com polímeros convencionais, deve-se modificar a superfície para que se torne organofílica. Cátions orgânicos como íon de amônio ou fosfonio são comumente utilizados como modificadores, substituindo os cátions inorgânicos. Isso faz com que haja um aumento no espaçamento entre camadas, aumentando assim o espaçamento basal, o que favorece a difusão das cadeias poliméricas entre as camadas de argila [41]. Uma representação da modificação superficial da montmorilonita é apresentada na Figura 3.20.

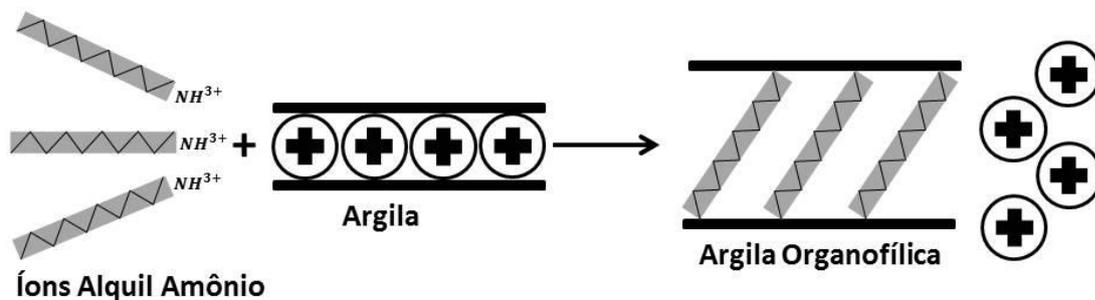


Figura 3.20 Modificação superficial da montmorilonita. Adaptado de [41].

### 3.8.2 Sepiolita

Sepiolita é um argilomineral que se apresenta na forma de fibras, com uma fórmula química de  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , estruturalmente formado por vários blocos alternados com cavidades (túneis), que crescem paralelamente ao eixo das fibras. A estrutura cristalina de cada bloco é formada por duas camadas de sílica tetraedrais e uma camada de octaedro central contendo magnésio. Por possuir essas cavidades e estar na forma de fibras, a sepiolita possui uma elevada área superficial específica e, conseqüentemente, alta capacidade de adsorção [6,42]. A estrutura da sepiolita está representada na Figura 3.21.

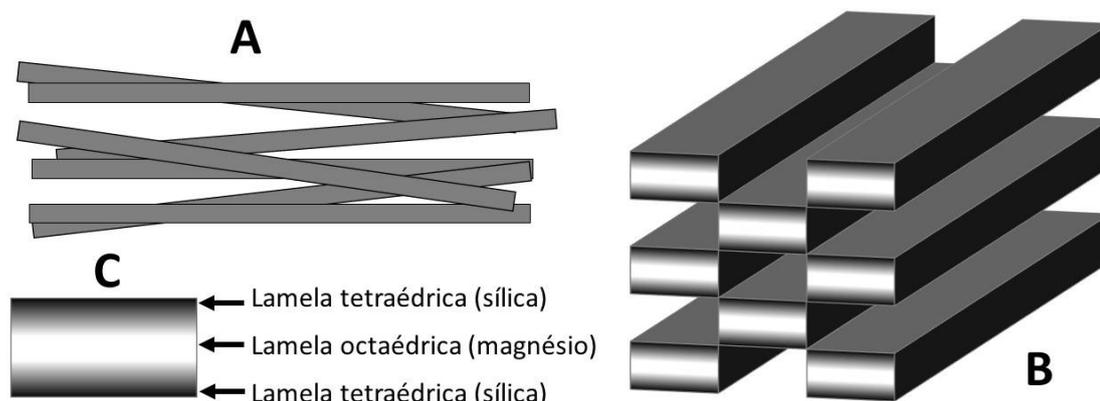


Figura 3.21 Representação da sepiolita: A – representação das fibras da sepiolita aglomeradas; B – seção transversal ideal de uma fibra da sepiolita, com a estrutura de blocos e túneis; C – Esquema de como estão organizadas as lamelas tetraédricas e octaédricas nos blocos. Adaptado de [42].

### 3.8.3 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio possui três polimorfos: a calcita, que possui uma rede trigonal romboédrica, sendo a mais comum; a aragonita, que possui uma rede cristalina ortorrômbica; e a vaterita. A estrutura da calcita é apresentada na Figura 3.22.

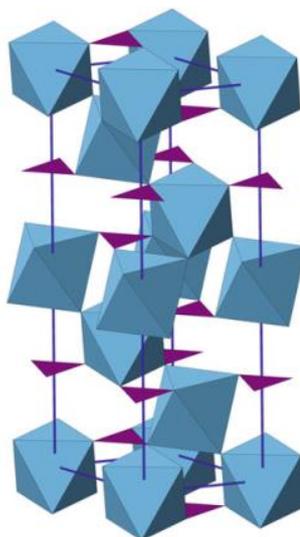


Figura 3.22 Estrutura química da calcita. Os triângulos representam os íons  $\text{CO}_3^{2-}$ , que formam uma geometria triangular. Os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  se encontram nos sítios octaédricos [43].

O carbonato de cálcio é uma carga branca abundante, inerte e de baixo custo. Geralmente é utilizado para reduzir o custo de uma variedade de produtos produzidos com termoplásticos e termofixos, já que afeta de forma moderada as propriedades mecânicas. Isso ocorre porque suas partículas possuem um formato esférico, ou seja, uma baixa razão de aspecto, não possuindo uma eficiência tão grande para reforçar a matriz polimérica. No entanto, a sua adição reduz o encolhimento após a moldagem e melhora o acabamento superficial [44].

### 3.9 Compósitos híbridos

Recentemente tem crescido o interesse na pesquisa de nanocompósitos híbridos de cargas de carbono com argila, pelo efeito sinérgico que tem sido observado no produto final. Além disso, a utilização dessas cargas minerais diminui o custo de produção, já que são cargas mais baratas, e ao mesmo tempo melhoram as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira [6].

Em 2007, Liu e Grunlan [5] adicionaram argila a um compósito de epóxi/nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) para melhorar a dispersão dos nanotubos sem deteriorar as propriedades elétricas e mecânicas do material. Para produzir o compósito, realizaram a sonicação em acetona dos SWNT e da argila, com posterior mistura com a resina epóxi em um misturador mecânico e banho de ultrassom. Dentro da faixa de concentrações estudadas de nanotubos de carbono, a adição de argila foi efetiva em melhorar a dispersão dos SWNT. O limite de percolação para um compósito de epóxi/SWNT diminuiu de 0,05% para 0,01% em massa com adição de 2% em massa de argila. Essa melhoria da condutividade foi atribuída ao aumento da viscosidade da resina pela adição da argila, o que provavelmente dificultou a migração e reaglomeração dos nanotubos após a sonicação. Além disso, os nanotubos parecem interagir melhor com a argila do que com a resina, fazendo com que os clusters da argila produzam uma rede segregada dos nanotubos. A estrutura observada no trabalho está representada na Figura 3.23.

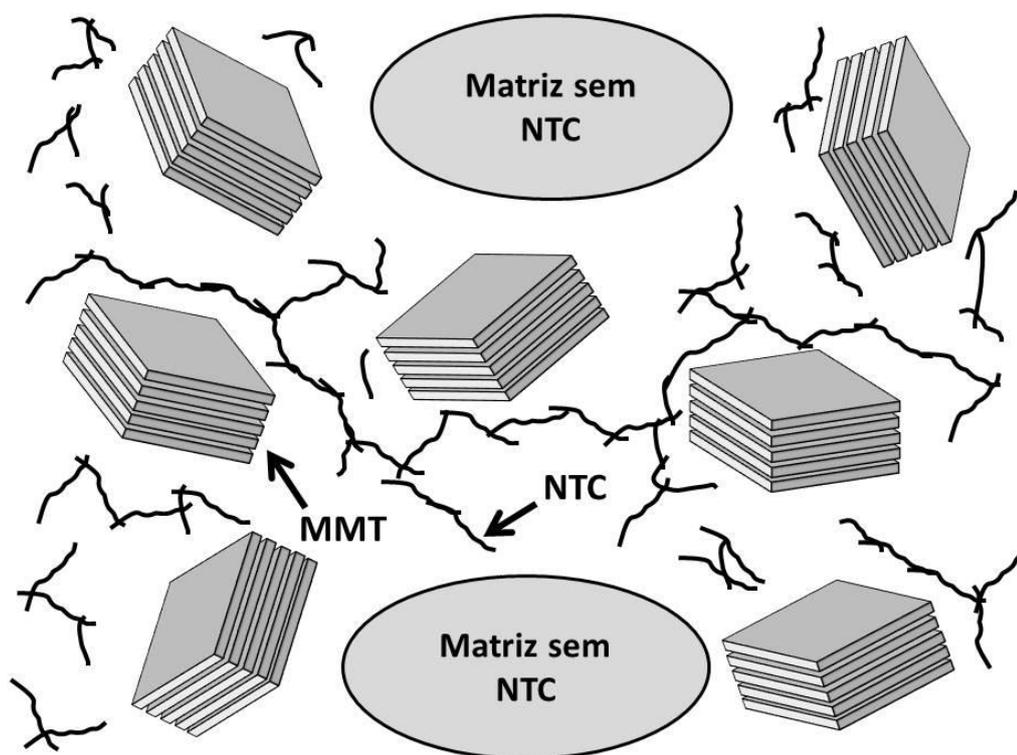


Figura 3.23 Representação da estrutura observada por microscopia no trabalho de Liu. Adaptação de [5].

Outros trabalhos apresentaram resultados parecidos na produção de nanocompósitos híbridos de nanotubos de carbono e argilas. Em 2011, Levchenko e colaboradores [45] e em 2013, De Vivo e colaboradores [46] observaram uma melhoria nas propriedades elétricas com a adição de argila. No trabalho de Levchenko, a adição de 1% em volume de uma argila montmorilonita organofílica, fez com que a composição com 1% em volume de nanotubo aumentasse a condutividade elétrica de  $10^{-9}$  para  $10^{-5}$  S/m. A conclusão foi a mesma que no trabalho de Liu e Grunlan, ou seja, de que a argila aumenta a viscosidade prevenindo a reaglomeração dos nanotubos, além de aumentar a probabilidade de contatos interpartículas.

No entanto, alguns trabalhos mostraram resultados diferentes em relação aos compósitos produzidos com nanotubos e argila montmorilonita.

Em 2016, Sene e colaboradores [47] produziram compósitos de epóxi/nanotubos de carbono/argila montmorilonita, a partir de um processo de sonicação por 30 minutos. Além de não haver um aumento da condutividade elétrica em

concentrações maiores de nanotubos, a adição da argila fez com que essa propriedade diminuísse. Isso foi atribuído à baixa intercalação e esfoliação da argila, fazendo com que a interação com os nanotubos e a resina fosse menor, não favorecendo a formação da rede condutiva.

Em 2012, Palza e colaboradores [7] observaram que adição de 5,5% em volume de argila montmorilonita em um compósito de PP com 2,7% em volume de nanotubos de carbono, reduziu sua condutividade elétrica em 6 ordens de grandeza. Concluiu-se que até certa concentração, a argila é benéfica para o aumento da condutividade elétrica, mas uma concentração muito alta as lamelas da argila se tornam uma barreira para a formação de uma rede condutiva. Nesse mesmo trabalho, também foi avaliado o efeito de duas cargas esféricas, uma condutiva (nanopartículas de cobre) e outra não condutiva (nanopartículas de sílica). Para ambas, a adição de 10% em volume fez com que a concentração de percolação diminuísse de 2 para 0,5% (em volume de nanotubos). Assim, para uma composição com 1% em volume de nanotubos, a condutividade aumentou de  $10^{-7}$  S/m para  $10^{-3}$  e 10 S/m com a adição de 10% em volume de nanopartículas de cobre e sílica, respectivamente.

Outros trabalhos mostraram que a adição de cargas esféricas auxilia no aumento da condutividade elétricas de compósitos com nanotubos de carbono. Em 2008, Bao e colaboradores [8] prepararam compósitos de PP/nanotubos de carbono/carbonato de cálcio. A adição de 20 e 30% em massa de carbonato de cálcio fez com que a resistividade caísse de  $10^4$  para a faixa de 10  $\Omega$ .m na composição de 2% em massa de nanotubos de carbono. Em 2017, Li e colaboradores [48] produziram também compósitos de PP/nanotubos de carbono/carbonato de cálcio. Para uma concentração de 9% em massa de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica passou de  $10^{-7}$  S/m para  $10^{-2}$  S/m com a adição de 30% em massa de carbonato de cálcio. Ambos chegaram à conclusão que o carbonato de cálcio ocupa certo volume, fazendo com que a probabilidade com que os nanotubos se conectem aumente, uma vez que o volume disponível para o carbonato ocupar no polímero diminui, por conta do aumento do volume excluído pela carga mineral.

A Figura 3.24 apresenta um modelo proposto por Bao [8] para explicar o aumento da condutividade nos compósitos com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio. A foto 3.24.a mostra que os elétrons passam pela rede condutiva formada pelos nanotubos de carbono. Após a inserção do carbonato de cálcio, a morfologia se torna parecida com a ilustração 3.24.b, em que o carbonato de cálcio irá ocupar alguns espaços e os nanotubos terão uma probabilidade maior de se conectarem, o que facilita a passagem dos elétrons pelo compósito. Para demonstrar melhor esse efeito, a ilustração 3.24.c apresenta um estado imaginário em que se formam duas fases, uma de carbonato de cálcio e outra de nanotubos de carbono. Como o carbonato de cálcio é uma partícula isolante, os elétrons irão passar apenas através da rede de nanotubos. Assim, com o volume disponível menor, os nanotubos se conectam com mais facilidade, formando uma rede condutiva com maior condutividade elétrica e menor concentração aparente de percolação elétrica.

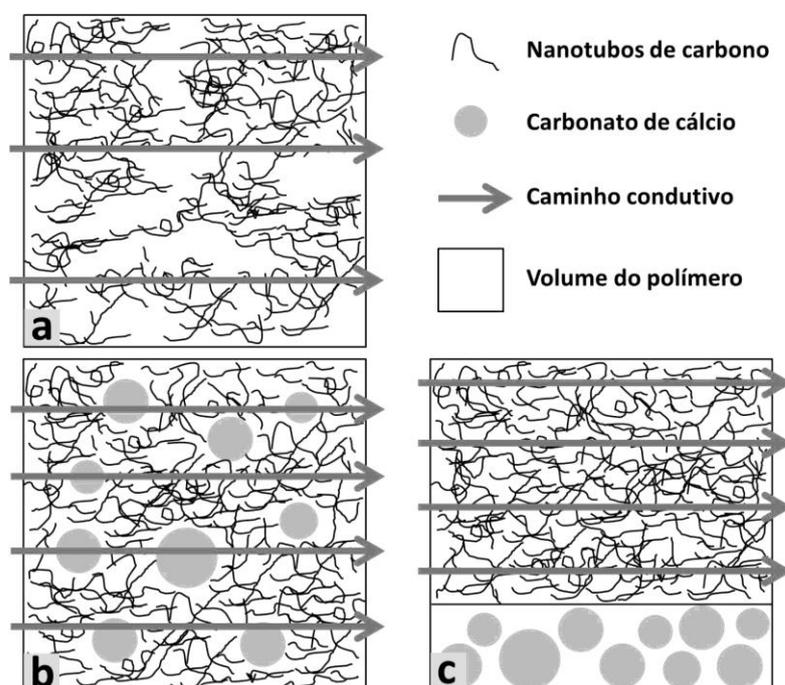


Figura 3.24 Ilustração do modelo proposto por Bao para os compósitos poliméricos produzidos com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio. a) Compósito apenas com nanotubos; b) Compósito com nanotubos e carbonato de cálcio, estado real; e c) Compósito com nanotubos e carbonato de cálcio, estado imaginário. Adaptado de [8].

Em 2017, Backes e colaboradores [49] produziram nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/carbonato de cálcio, a partir de um processo de sonicação por 30 minutos. A adição de carbonato de cálcio auxiliou no aumento da condutividade elétrica, mas não na mesma proporção que nos trabalhos anteriores, já que a concentração de carga mineral foi muito menor (1% em massa). Os nanocompósitos com 0,05% e 0,1% em massa de nanotubos de carbono alcançaram uma condutividade de  $10^{-6}$  e  $2 \times 10^{-4}$  S/m, respectivamente. A adição de 1% em massa de carbonato de cálcio aumentou a condutividade para  $2,82 \times 10^{-6}$  e  $3 \times 10^{-4}$  S/m.

Em 2018, Backes e colaboradores [50] produziram compósitos híbridos de epóxi/nanotubos de carbono/ cargas minerais, utilizando três cargas diferentes: montmorilonita sódica, sepiolita e carbonato de cálcio. No processo, foi utilizada uma calandra de três rolos para misturar o nanotubo de carbono com a resina epóxi, e um misturador mecânico para dispersar as cargas minerais na resina. Após esses processos, as duas partes foram misturadas em agitação magnética. Tanto a sepiolita como a montmorilonita, não apresentaram uma boa dispersão na matriz polimérica, e possivelmente se comportaram como uma barreira para a formação da rede percolada, fazendo com que a condutividade elétrica fosse menor nos nanocompósitos com essas cargas do que naqueles com apenas nanotubos de carbono. Já o carbonato de cálcio apresentou-se bem disperso e facilitou a formação da rede. A condutividade nos nanocompósitos com 0,05% e 1% em massa de nanotubos de carbono alcançou  $2 \times 10^{-6}$  S/m e  $1,3 \times 10^{-4}$  S/m, respectivamente, aumentando para  $1,4 \times 10^{-5}$  e  $2,4 \times 10^{-4}$  S/m com a adição de 1% em massa de carbonato de cálcio.

Dessa forma, continuando o trabalho de Eduardo Backes, o projeto utilizou o método em solução, com o uso de acetona para dispersar previamente os nanotubos de carbono e as cargas minerais. Além disso, variou-se a concentração de algumas cargas minerais e utilizou-se duas resinas de viscosidades diferentes, já que no projeto de Backes, a resina epóxi possuía uma viscosidade menor que a escolhida para o projeto. Assim, espera-se obter propriedades e morfologias distintas com as condições de processamento e os materiais utilizados no trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Os materiais utilizados no projeto foram:

- Duas resinas epóxi de diferentes viscosidades: A epóxi 1 (E1) foi a Araldite® GY 250, uma resina epóxi de diglicidil éter do bisfenol-A (DGEBA), com viscosidade entre 10000 e 12000 mPa.s a 25°C. A epóxi 2 (E2) foi a Araldite® LY 1316, uma resina epóxi também de DGEBA, com viscosidade entre 800 e 1200 mPa.s a 25°C. O agente de cura escolhido foi o Aradur® HY 951, a base de trietilenotetramina (TETA). Todos foram fornecidos pela Huntsman®.

- Dois desaerantes, o A500 e o A560, ambos fornecidos pela BYK Chemicals. Os desaerantes são compostos de polímeros tensoativos livres de silicone em sua composição. Como a presença de bolhas nos compósitos podem influenciar as propriedades das amostras, é necessário utilizar os desaerantes como um meio de facilitar a saída dessas bolhas, que as deslocam do meio para superfície [51,52].

- A argila montmorilonita utilizada foi fornecida pela Southern Clay Products Inc e é uma montmorilonita sódica com designação Cloisite® Na+. Segundo dados do fornecedor, a argila possui espaçamento basal inicial de 1,17nm, umidade inferior a 7% em peso, densidade de 2,86 g/cm<sup>3</sup> e tamanho de partícula de 25 µm.

- A sepiolita, fornecida pela Fluka, é um silicato hidratado de magnésio natural e estruturalmente formada por blocos e túneis alternados que crescem na direção fibrilar.

- O carbonato de cálcio utilizado neste trabalho foi fornecido pela YHnano e é um carbonato de cálcio ultrafino, grade 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/cm<sup>3</sup>.

- Os nanotubos de carbono utilizados são nanotubos de carbono de paredes múltiplas fornecidos pela Nanocyl S.A, com pureza de 90%, diâmetro médio

9,5 nm e comprimento de 1,5  $\mu\text{m}$ . Os nanotubos de carbono da Nanocyl possuem designação NC7000 e são obtidos via deposição de vapor de carbono.

## 4.2 Métodos

**Formulação:** Primeiramente, produziu-se amostras apenas com os nanotubos de carbono, com concentrações de 0,03%, 0,05%, 0,08%, 0,1%, 0,15% e 0,2% em massa. Em algumas composições dentro da faixa ou um pouco acima do limite de percolação, foram adicionados 1% e 2% em massa das cargas minerais. Tanto nos casos em que se adicionou ou não as cargas minerais, o processo foi feito diretamente na resina ou com dispersão em acetona. Para facilitar o entendimento da nomenclatura aplicada no trabalho, um resumo das formulações está apresentado nas figuras 4.1 e 4.2.

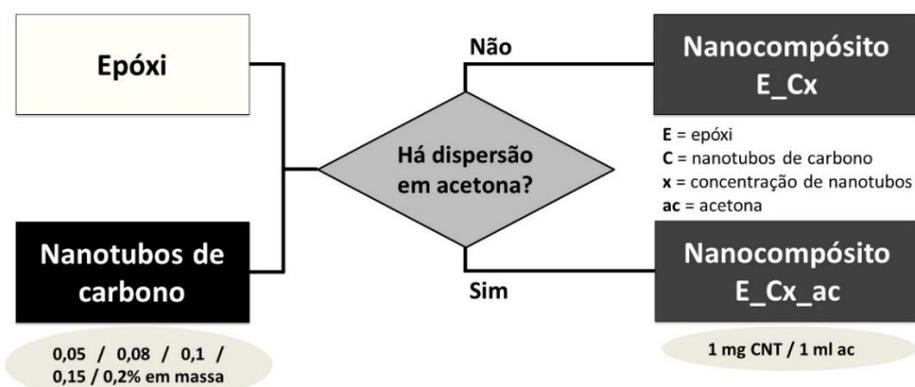


Figura 4.1 Diagrama das formulações dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono

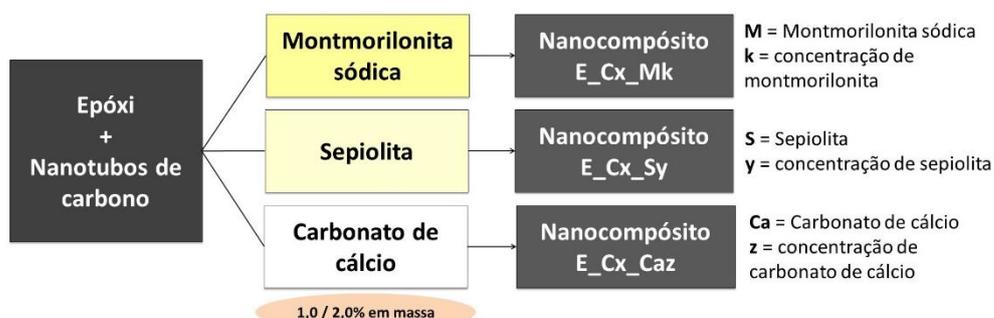


Figura 4.2 Diagrama das formulações dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais

**Preparação dos nanocompósitos:** para a preparação das amostras, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Um sonicador de alta potência da marca Sonics & Materials, Inc., modelo Vibra Cell™ VC505, possuindo uma potência de até 500 W e uma frequência de 20 KHz.



Figura 4.3 Sonicador utilizado no projeto

- Uma bomba de vácuo rotativa selada a óleo da Edwards, modelo Spee-divac 2.

As amostras foram preparadas de duas formas diferentes.

**Sem solvente:** os nanotubos de carbono e as cargas minerais foram inseridas diretamente na resina epóxi e fez-se a dispersão com a utilização de um sonicador de alta potência. O processo foi realizado por 30 minutos, utilizando uma potência de 200 W (40% do total do equipamento) e com um pulso de 59 segundos ligado e 10 segundos desligado. Além disso, a amostra foi colocada em um banho de gelo para evitar um superaquecimento, o que geraria uma degradação da resina e a reaglomeração das partículas. Para todas as amostras, utilizou-se entre 35 e 40 g de resina epóxi, para manter um volume padrão em todos os processos. A Figura 4.4 apresenta as fotos da resina epóxi com nanotubos de carbono antes e depois do processo de sonicação.



Figura 4.4 Aparência da dispersão dos nanotubos de carbono na resina epóxi antes e depois do processo de sonicação. No processo, utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar a amostra e um banho de gelo para evitar superaquecimento.

Em seguida, o material foi vertido em frasco kitasato e adicionou-se os desaerantes, em uma concentração de 0,5% em massa de cada um deles, e fez-se o processo de desgaseificação por uma hora, com a utilização de um agitador magnético e uma bomba de vácuo a óleo. Quando necessário, utilizou-se uma temperatura de até 50°C, para diminuir a viscosidade da resina e possibilitar a agitação magnética, facilitando a saída das bolhas de ar. A Figura 4.5 apresenta a foto do kitasato com o nanocompósito, durante o processo de desgaseificação.



Figura 4.5 Kitasato com o nanocompósito não curado durante o processo de desgaseificação.

O agente de cura foi adicionado à amostra, em uma concentração de 13% em massa. Para realizar a mistura, utilizou-se um agitador magnético e uma temperatura de até 35°C quando necessário. A mistura foi feita por 10 minutos, com a aplicação de vácuo para retirar bolhas que se formaram nesse processo. Após isso, o material foi vertido em um molde de silicone para a produção de corpos de prova. A cura aconteceu em temperatura ambiente por 24 horas. A Figura 4.6 apresenta os moldes de silicone utilizados com as amostras do nanocompósito após serem vertidos. A Figura 4.7 apresenta o fluxograma de todo o processo de fabricação. Após as amostras serem lixadas, os corpos de prova de condutividade (quadradas) possuíam dimensões de 15 a 20 mm de largura e 1,5 a 2 mm de espessura. Já as de DMA (retangulares) possuíam 55 mm de comprimento, 12 a 13 mm de largura e 2,5 a 3 mm de espessura.



Figura 4.6 Moldes de silicone com os nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais. À esquerda estão os corpos de prova de DMTA e a direita os corpos de prova de condutividade.

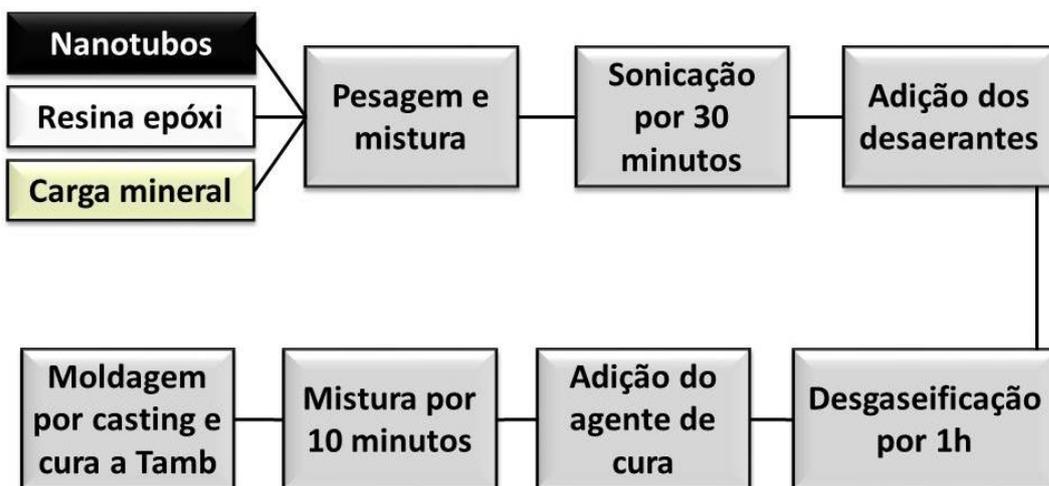


Figura 4.7 Fluxograma do processo de fabricação do nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.

**Com solvente:** Os nanotubos de carbono e as cargas minerais foram colocados em acetona numa concentração de 1 mg de nanotubos/1ml de acetona. A dispersão foi realizada utilizando um sonicador de alta potência por 15 minutos. Após isso, adicionou-se a resina epóxi e utilizou-se o sonicador por mais 15 minutos. Todo o processo foi realizado em banho de gelo e nas mesmas condições que o processo sem solvente.

Em seguida, realizou-se o processo de evaporação da acetona com a utilização um agitador magnético, a uma temperatura que variou de 30 a 50°C, por

24 horas. A temperatura utilizada foi abaixo do ponto de ebulição da acetona, porque a utilização de altas temperaturas poderia causar a aglomeração dos nanotubos de carbono, como já reportado em outros estudos [53]. A amostra então foi transferida para uma vidraria do tipo kitasato, adicionou-se os desaerantes e realizou-se o processo de desgaseificação por uma hora. Em seguida, o agente de cura foi adicionado e fez-se o processo de mistura e desgaseificação por 10 minutos. Após isso, o material foi vertido nos moldes de silicone e fez-se a cura a temperatura ambiente. A Figura 4.8 apresenta um fluxograma de todo o processo de fabricação dos nanocompósitos com dispersão em acetona.

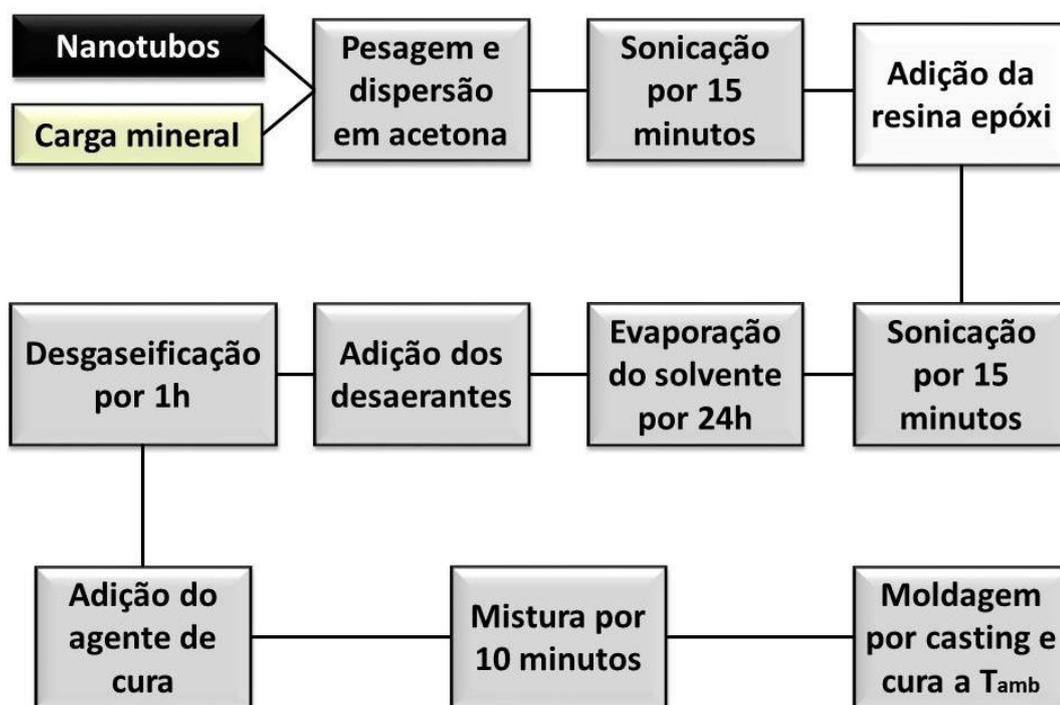


Figura 4.8 Fluxograma para a fabricação dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais, com dispersão das cargas em acetona.

Para efeito de comparação, amostras de epóxi pura foram processadas de duas maneiras diferentes: uma amostra foi apenas misturada com o agente de cura e à outra adicionou-se o solvente e fez-se o processo de sonicação. Dessa forma, poderá se avaliar os efeitos do solvente e do processo de sonicação nas propriedades da resina

Para todas as amostras, realizou-se um processo de pós-cura, utilizando uma estufa de ar circulante primeiramente a 80°C por 4 horas e depois a 100°C por 1 hora. Como será apresentado nos resultados, esse processo foi necessário para que ocorresse a cura total do material e o alívio de tensões do nanocompósito.

**Preparação de amostras de nanotubos de carbono para medidas de condutividade:** Para possibilitar a determinação da condutividade elétrica somente dos nanotubos de carbono através de medidas de condutividade DC em quatro pontos (descrita abaixo), foram preparadas placas de aproximadamente 1 mm de espessura através da compactação do pó de nanotubos de carbono em uma prensa hidráulica sob uma força de 9 ton. Como molde utilizou-se uma matriz de 13 mm de diâmetro.

#### 4.3 Caracterização das matérias-primas e dos nanocompósitos

**Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):** a técnica foi utilizada para avaliar as curvas das amostras após o processo de pós-cura da resina epóxi, observando se haveria ou não a existência de cura residual. Para as análises, foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 mL/min. As amostras foram aquecidas de 30°C até 200°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

**Condutividade elétrica em corrente contínua (DC) - Método de duas e quatro pontas:** para a medida da condutividade DC dos nanocompósitos, foi utilizado o método de duas pontas. No caso das amostras de nanotubos de carbono, o método utilizado foi o de quatro pontas. Para a realização das medidas, as amostras foram recobertas com prata de alta pureza, utilizando um evaporador da marca Edwards. A Figura 4.9 apresenta o porta amostra para o recobrimento com prata e uma amostra após o recobrimento. A distância entre os centros de cada eletrodo foi de 500 µm e o diâmetro dos eletrodos ficou em torno de 500 µm.

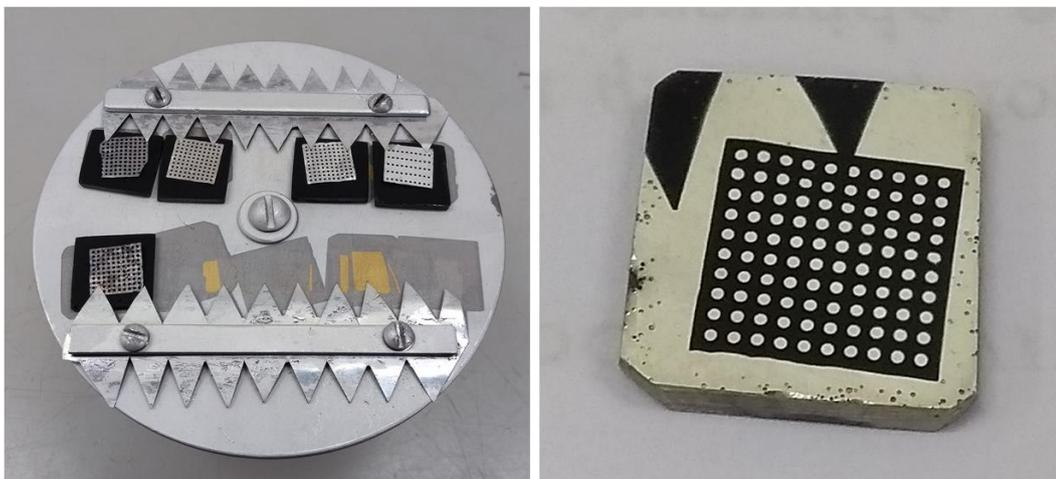


Figura 4.9 Porta amostra para o processo de recobrimento (à esquerda) e uma amostra após o processo (à direita).

Para as medidas feitas pelo método de duas pontas, utilizou-se o eletrômetro modelo 6517B Electrometer/High Resistance Meter da marca Keithley Instruments, Inc. Variou-se a voltagem entre  $-1\text{ V}$  e  $1\text{ V}$  e mediu-se a corrente elétrica. A partir dos dados, foi possível calcular a resistência pela inclinação da reta do gráfico de  $U \times I$  e assim, calcular em seguida a resistividade e a condutividade. Os fatores geométricos utilizados foram a área dos eletrodos e a distância entre eles.

Para a medida da condutividade elétrica da amostra contendo somente nanotubos de carbono, foi necessária a utilização do método de quatro pontas, (Equação 3.5), mais adequado para amostras de alta condutividade elétrica. Para tanto, utilizou-se um equipamento modelo 2400-C SourceMeter®, também da marca Keithley Instruments, Inc. Nessa análise, fixou-se os valores de corrente elétrica em  $1\mu\text{A}$ ,  $1\text{mA}$ ,  $1\text{A}$  e  $10\text{A}$ , e mediu-se a voltagem no sistema.

A preparação das amostras e as medidas de condutividade foram realizadas no NanO Lab, do Departamento de Física da UFSCar, sob supervisão do professor Dr. Adenilson J. Chiquito.

**Espectroscopia de Impedância:** A espectroscopia de impedância foi utilizada para avaliar as propriedades elétricas em corrente alternada dos nanocompósitos híbridos produzidos neste trabalho. Com essa análise foram obtidos valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ), em S/m. Esses valores foram determinados a partir da impedância de cada amostra, em relação a uma determinada voltagem, frequência, espessura e área da amostra. Para se manter uma área padrão, utilizou-se uma área recoberta com tinta prata de um círculo de 1 cm de diâmetro. O equipamento utilizado foi um Solartron modelo 1260A, com interface dielétrica modelo 1296. A faixa de frequências foi de 1 Hz até 1 MHz, amplitude de voltagem de 1V e os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV)/DEMa/UFSCar. A Figura 4.10 apresenta o equipamento utilizado para as medidas e a Figura 4.11 apresenta as amostras recobertas para a análise.



Figura 4.10 Impedancímetro utilizado na análise.

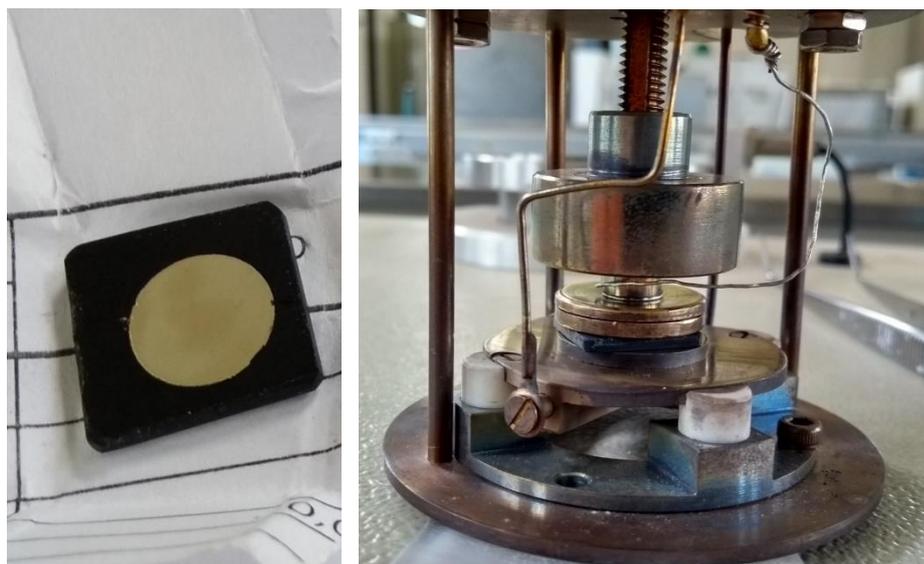


Figura 4.11 Amostra após o processo de recobrimento com tinta prata (à esquerda) e a amostra no equipamento para realizar a medida de impedância (à direita)

**Análise Dinâmico-Mecânica (DMA):** A análise dinâmico-mecânica foi utilizada para determinar a temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos e avaliar o comportamento mecânico dos materiais, a partir da curva de módulo de armazenamento ( $E'$ ). A análise foi realizada em um equipamento de DMA da TA instruments, modelo Q800, operado no modo flexão em três pontos (“Dual cantilever”), sob frequência de 1 Hz, amplitude de oscilação de 15  $\mu\text{m}$ , taxa de aquecimento de 3°C/min e intervalo de temperatura de -10°C até 150°C.

**Morfologia dos nanocompósitos:** A morfologia dos nanocompósitos foi analisada pela observação de imagens obtidas em um microscópio óptico de transmissão e em um microscópio eletrônico de transmissão.

Para a análise de microscopia óptica, parte das amostras foi reservada em um freezer após o processo de sonicação ou evaporação (para amostras com acetona), para manter a morfologia a mais próxima possível daquela obtida imediatamente após o processo de dispersão. Uma quantidade pequena de amostra foi colocada entre duas lâminas de vidro que foram pressionadas até a amostra atingir uma espessura adequada para se observar a distribuição das

partículas. Utilizou-se um microscópio óptico de transmissão do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV)/DEMa/UFSCar.

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão, as amostras já curadas foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e ultrami-crotomadas, ou seja, cortadas em secções ultrafinas de 50 nm de espessura. Para isso, foi utilizado um ultramicrótomo tipo Riechert-Jung modelo Ultracut E, com faca de diamante. Após isso, as amostras imersas em uma solução DMSO:água (3:2) foram coletadas em “grids” ou telas de cobre e analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM, com voltagem de aceleração de 200 kV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização dos nanotubos de carbono: microscopia eletrônica de transmissão (MET) e condutividade elétrica DC

A Figura 5.1 apresenta as micrografias dos nanotubos de carbono obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Para a realização da análise, os nanotubos de carbono foram dispersos em acetona, utilizando um banho de ultrassom por 30 minutos. Pode-se observar que existem muitas regiões com aglomerados de nanotubos emaranhados, mostrando uma situação próxima ao do produto obtido do fornecedor, como se pode observar na foto 5.1.a. Na foto 5.1.b é possível observar com mais clareza os nanotubos de carbono, já que houve um desemaranhamento nessa região. Em relação ao comprimento, alguns nanotubos são maiores que os especificados pelo fornecedor (1,5  $\mu\text{m}$ ), confirmando a qualidade do produto utilizado. A Figura 5.2 apresenta a micrografia de alta resolução de um único nanotubo de carbono, sendo possível observar as várias camadas do material (aproximadamente 15 camadas), já que é do tipo de paredes múltiplas, e que o diâmetro é também um pouco maior que o especificado (9,5 nm).

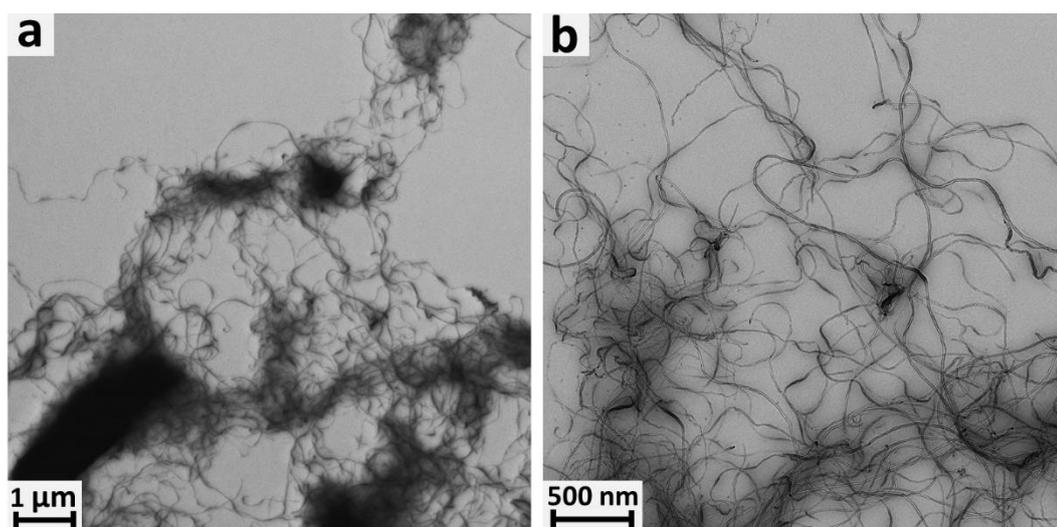


Figura 5.1 Micrografias dos nanotubos de carbono obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

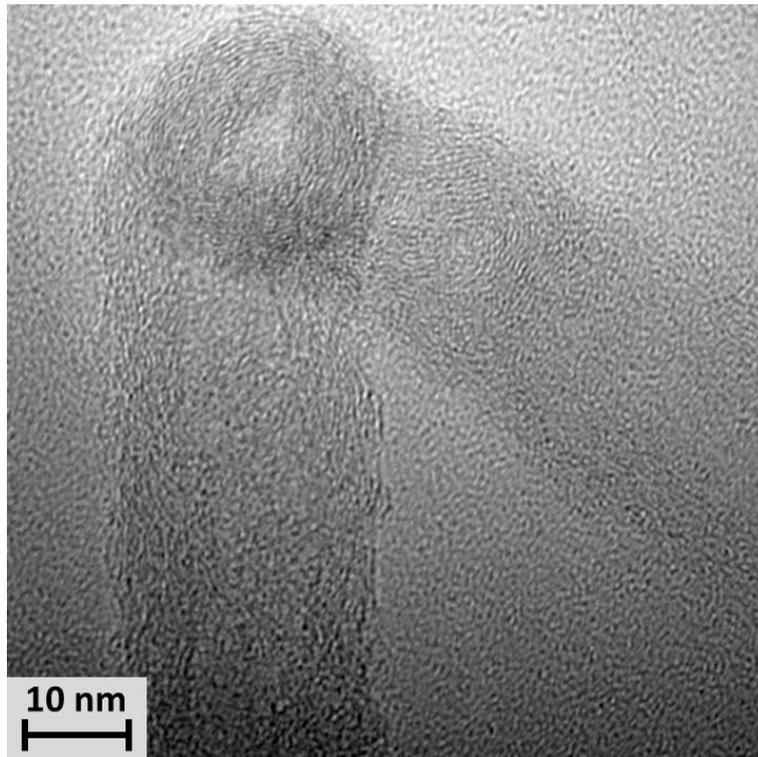


Figura 5.2 Micrografia de um único nanotubo de carbono obtida por microscopia eletrônica de transmissão.

Para a avaliação da condutividade somente dos nanotubos de carbono, estes foram compactados sob pressão e a condutividade DC da placa resultante foi avaliada pelo método de 4 pontas. Obteve-se um valor de 3200 S/m, que é 3 ordens de magnitude menor do que aquele fornecido pelo fabricante. Este nível de discrepância foi também observado por Marinho e colaboradores [54], e pode ser atribuído à resistência de contato entre os nanotubos de carbono, uma vez que o formato destes e a sua estrutura emaranhada dificulta uma compactação eficiente das nanopartículas.

## **5.2 Avaliação da pós-cura das amostras de epóxi através da calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As amostras produzidas foram curadas a temperatura ambiente, sendo necessário um processo de pós-cura para finalizar o processo e melhorar as propriedades do produto. A Figura 5.3 apresenta a curva de aquecimento das

amostras de epóxi puro no DSC. Uma das amostras foi curada a temperatura ambiente e a outra passou por um processo de pós-cura a 80°C por 4 horas, seguindo o procedimento já utilizado em [6]. Na curva da amostra curada a temperatura ambiente, pode-se observar dois picos: um endotérmico a 54,5°C, que representa as relaxações entálpicas das cadeias do epóxi; e outro exotérmico a 110,6°C, que está relacionado a cura residual da amostra. Ao realizar a pós-cura da amostra, a curva característica da transição vítrea aparece próxima a temperatura de 102°C e não há mais o pico de cura residual observado na outra amostra, mostrando que o processo de pós-cura foi eficiente, não necessitando de nenhum outro processo adicional.

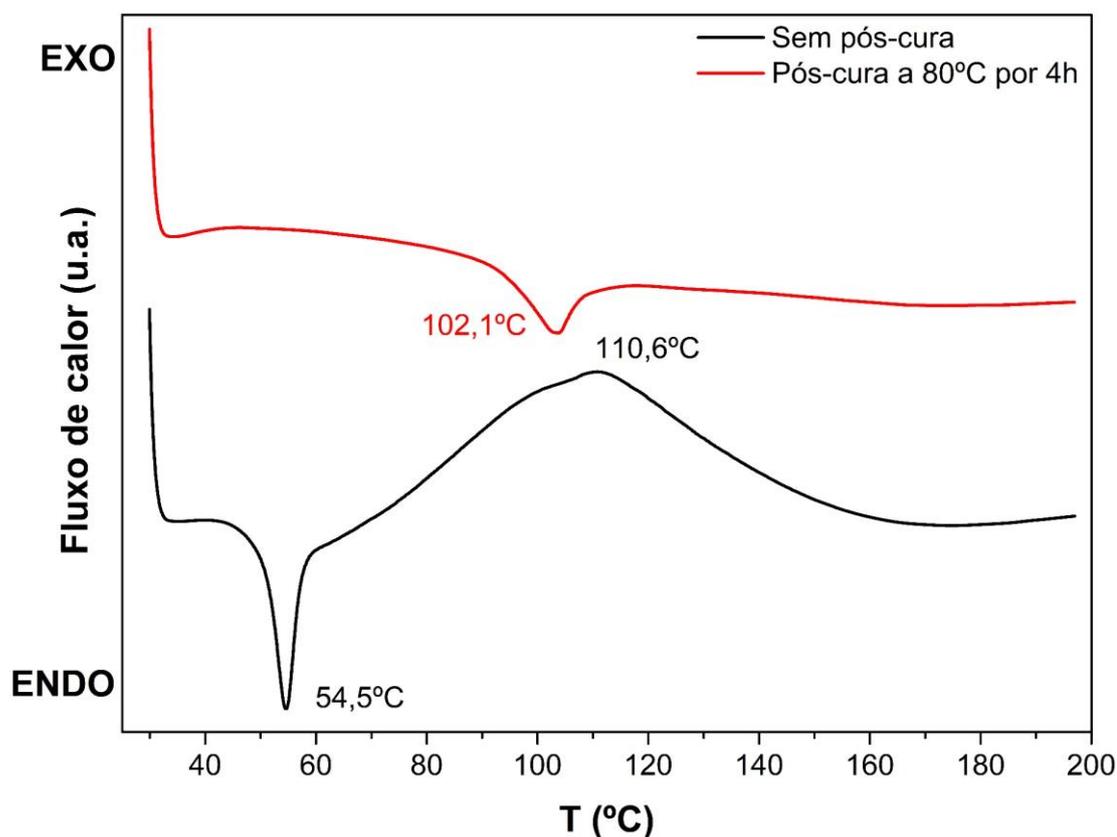


Figura 5.3 Termogramas de DSC do aquecimento da amostra da resina epóxi E1 com e sem pós-cura.

A Figura 5.4 apresenta a curva do DSC do aquecimento da amostra de epóxi, em que durante o processo, adicionou-se a acetona e fez-se sua evaporação, como já descrito no procedimento experimental. Fez-se essa análise para

avaliar se o solvente poderia de alguma forma afetar a cura do material, mesmo após o processo de evaporação e pós-cura. Como no caso da resina pura, a amostra apenas curada a temperatura ambiente apresenta um pico de relaxação e outro de cura residual. A diferença entre as temperaturas não foi significativa para concluir que o solvente poderia ter influência nessas duas situações. Já na curva da amostra que passou pela pós-cura a 80°C por 4 horas, pode-se observar a curva de transição vítrea a uma temperatura menor que no caso da resina epóxi pura (de 102°C foi para 93,5°C), o que poderia ser um efeito do solvente. Além disso, há um pequeno pico de cura residual ainda entre 130°C e 160°C, que pode ser melhor observado na Figura 5.5. Isso poderia significar que o processo de pós-cura não foi completo e seria necessário mais um processo de pós-cura. Dessa forma, colocou-se a amostra na estufa por mais 1 hora a 100°C. A curva da amostra após esse processo de pós-cura não apresentou mais o pico em temperaturas mais elevadas e a transição vítrea foi deslocada para uma temperatura maior, próxima à da resina pura. Assim, para padronizar o processo, a pós-cura foi realizada em dois passos para todas as amostras: primeiro a 80°C por 4 horas e depois a 100°C por 1 hora.

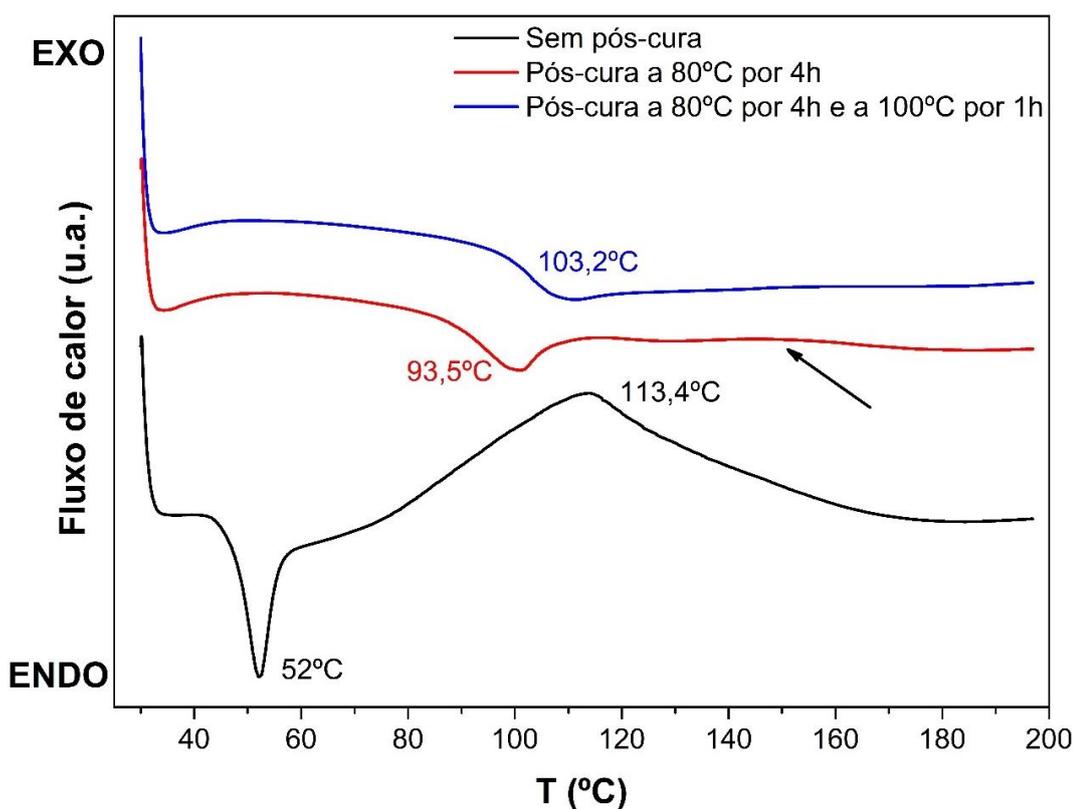


Figura 5.4 Termogramas de DSC do aquecimento da amostra de resina epóxi E1/acetona com e sem pós-cura.

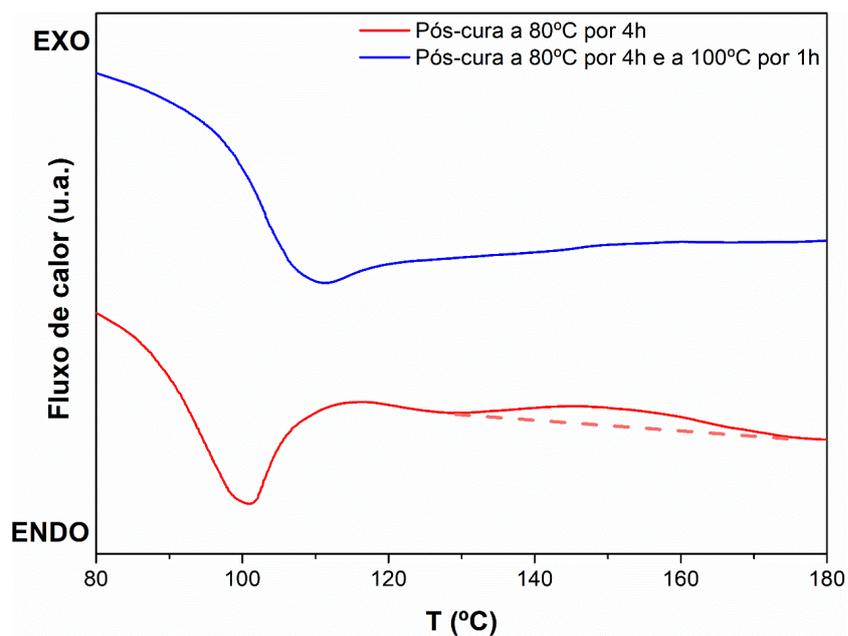


Figura 5.5 Detalhamento dos termogramas de DSC do aquecimento da amostra de resina epóxi E1/acetona em duas condições de pós-cura.

Os resultados encontrados por Backes [6] com a resina epóxi 2 (E2) foram semelhantes aos vistos com a resina epóxi 1 (E1) nesse trabalho. Dessa forma, utilizou-se as condições de pós-cura de 80°C por 4 horas e 100°C por 1 hora para ambas as resinas, por se mostrar adequado para o processamento dos dois materiais.

### 5.3 Caracterização elétrica e morfológica dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais

#### 5.3.1 Caracterização dos nanocompósitos com a resina de maior viscosidade (E1)

A Figura 5.6 apresenta um gráfico da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono em função da frequência de oscilação da corrente.

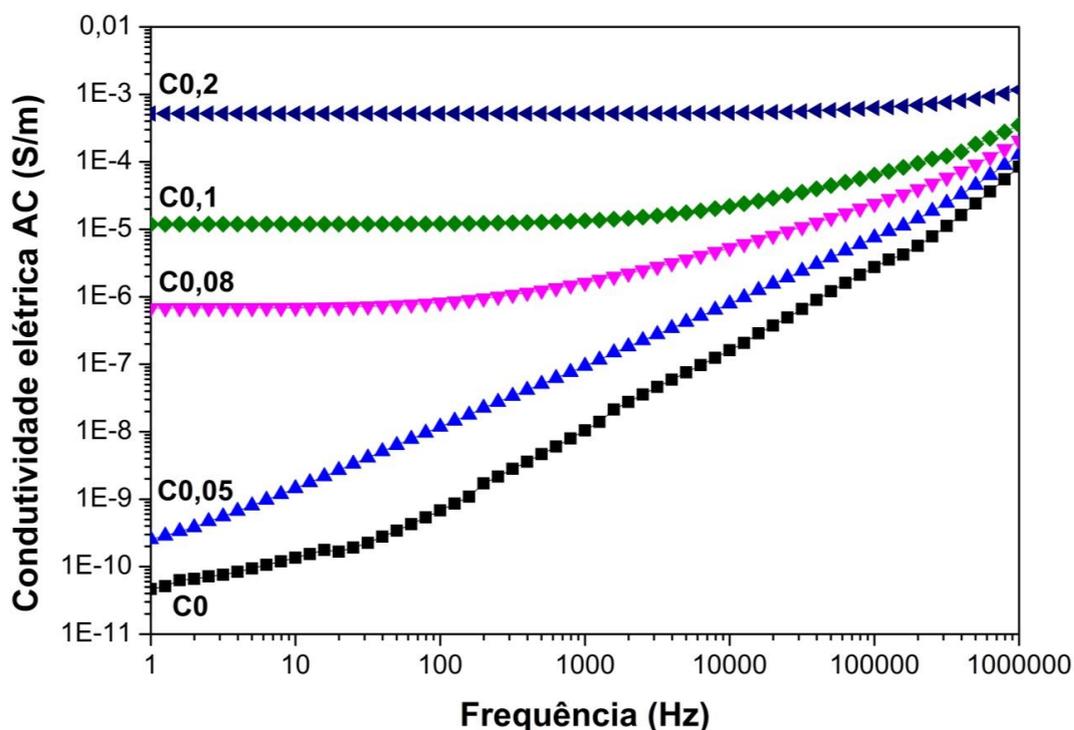


Figura 5.6 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT em função da frequência. A letra C representa os nanotubos de carbono e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem.

É possível observar que na amostra com 0,05% em massa de nanotubos de carbono, a condutividade elétrica é muito próxima da apresentada pela amostra pura, já que os valores são baixos e dependentes da frequência aplicada. Isso mostra que nessa concentração, ainda não ocorreu a percolação elétrica e não há uma condução efetiva através dos nanotubos de carbono. Já com a adição de 0,08%, 0,1% e 0,2% em massa, a condutividade aumenta 4, 5 e 7 ordens de grandeza em relação ao epóxi puro, respectivamente, alcançando um valor máximo de  $7,83 \times 10^{-4}$  S/m. Nessas composições, o gráfico apresenta um patamar em baixas frequências, ou seja, uma região em que a condutividade é independente da frequência. Nesse caso, ocorre a percolação, em que os nanotubos formam os caminhos condutivos, fazendo com que as formas de condução por tunelamento e hopping ocorram [55].

O gráfico apresentado na Figura 5.6 é uma curva característica em sólidos heterogêneos e desordenados, que segue a Lei da Universalidade AC, em que, a uma temperatura constante, a resposta da condutividade com a frequência ( $\sigma_{AC}(\omega)$ ) pode ser generalizada por uma expressão da lei das potências, como apresentado na Equação 5.1.

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \quad (5.1)$$

O  $\sigma_0$  é o valor da condutividade quando a frequência tende a zero ( $\omega \rightarrow 0$ ), e pode ser considerado como a condutividade DC do material ( $\sigma_0 = \sigma_{DC}$ ). A e s são parâmetros dependentes da temperatura, morfologia e composição. A expressão da Equação 5.1 descreve de forma satisfatória o comportamento da condutividade AC de diversos materiais. A curva da equação inclui duas partes: a primeira com valor constante, que é independente da frequência de oscilação; e a segunda que segue a lei das potências, com o aumento da condutividade com a frequência. Existe uma certa frequência crítica ( $\omega_c$ ) que ocorre a passagem da região constante para a lei das potências [37,56]. Para os experimentos, pode-se considerar que o valor de sigma zero é a condutividade AC na menor frequência utilizada, que no caso foi de 1 Hz.

Para uma melhor observação do aumento da condutividade elétrica AC, selecionou-se os valores de condutividade elétrica na frequência de 1 Hz e fez-se um gráfico da condutividade elétrica pela concentração de nanotubos, como apresentado na Figura 5.7.

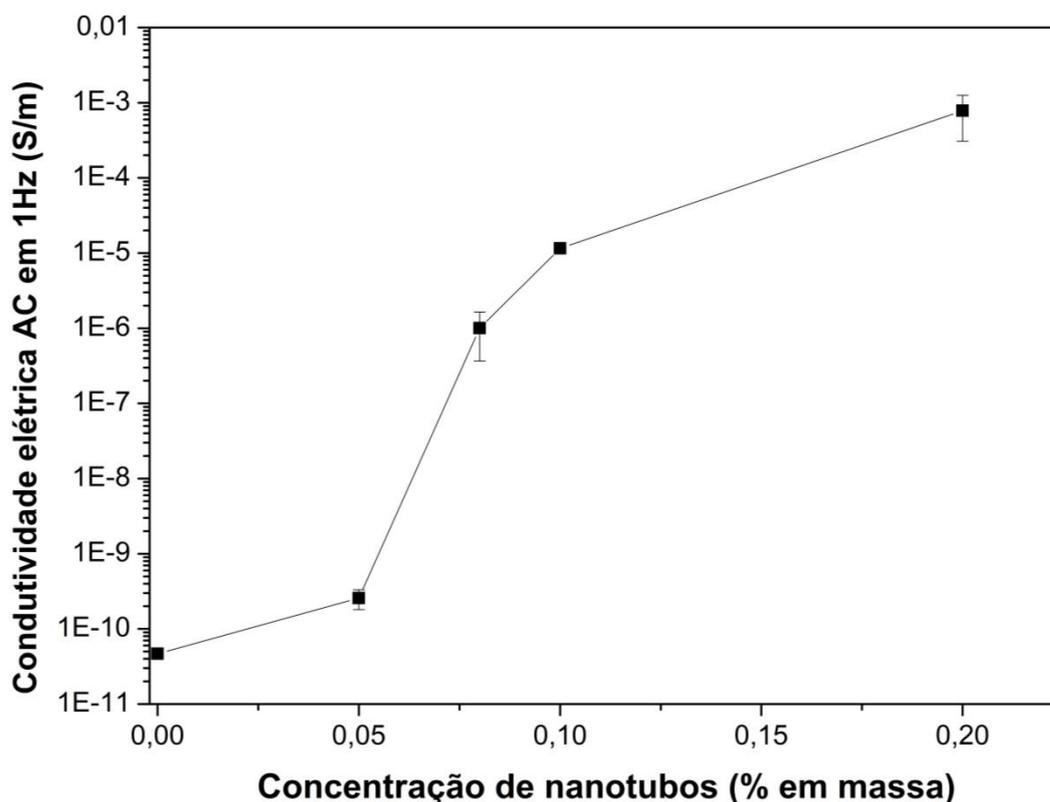


Figura 5.7 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT em função da concentração mássica de nanotubos de carbono.

Pode-se observar que a percolação elétrica ocorre entre 0,05 e 0,08% em massa de nanotubos de carbono. Para se calcular o valor teórico, é necessário utilizar a equação da lei das potências (Equação 3.28), em que se relaciona a condutividade elétrica do compósito, da carga, a fração volumétrica da carga e a fração volumétrica crítica para a percolação elétrica dessa carga na matriz. Como as concentrações foram calculadas em relação à massa da matriz polimérica, é necessário realizar uma conversão para a concentração volumétrica das

cargas. Para isso, utilizou-se os valores de densidade obtidos por picnometria de gás Hélio [6]. Os valores estão apresentados na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 Densidade dos materiais obtidos por picnometria a gás hélio. Dados retirados de [6]

<b>Materiais</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Razão volume/massa (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>Nanotubos de carbono</b>	2,72	0,37
<b>Montmorilonita sódica</b>	2,67	0,37
<b>Sepiolita</b>	2,53	0,4
<b>Carbonato de cálcio</b>	2,64	0,38

Utilizando o valor de densidade apresentado na *datasheet* da resina epóxi (1,17 g/cm<sup>3</sup>), podemos calcular as concentrações volumétricas de cada uma das cargas, como apresentado na Tabela 5.2:

Tabela 5.2 Valores de concentração mássica e volumétrica das cargas utilizadas

<b>Material</b>	<b>Concentração em massa (%)</b>	<b>Concentração em volume (%)</b>
<b>Nanotubos de carbono</b>	0,05	0,021
	0,08	0,034
	0,1	0,043
	0,15	0,065
	0,2	0,086
<b>Montmorilonita</b>	1	0,438
	2	0,876
<b>Carbonato de cálcio</b>	1	0,443
	2	0,886
<b>Sepiolita</b>	1	0,462

Com esses valores, é possível então calcular os valores de  $p_c$  e  $t$ , da Equação 3.28.

$$\sigma_c \propto \sigma_1(p - p_c)^t$$

Para esses nanocompósitos, o valor calculado de  $p_c$  foi de 0,0003 (0,03% em volume  $\approx$  0,08% em massa) e um  $t$  igual a 2, o que indica uma rede tridimensional. Esse valor é próximo ao encontrado por diversos trabalhos, sendo assim comparável ao que já foi feito por outros autores [38,40,57,58].

A Figura 5.8 apresenta as micrografias obtidas em um microscópio óptico de transmissão, das composições com 0,05, 0,08, 0,1 e 0,2% em massa de nanotubos de carbono. O polímero na imagem é a parte mais clara e as regiões mais escuras são os aglomerados de nanotubos de carbono. As regiões mais claras podem também conter pequenos aglomerados ou nanotubos de carbono individuais, uma vez que estes têm dimensões nanométricas. Com o aumento da concentração de nanotubos é possível observar com mais facilidade as regiões com a carga condutiva. Na concentração com 0,05%, quase não se vê os nanotubos, sendo uma situação anterior à formação da rede condutiva, o que é refletido em um valor de condutividade próxima ao da matriz polimérica. Já nas concentrações de 0,08 e 0,1% em massa morfologias parecidas são observadas, com aglomerados de nanotubos formando uma rede de percolação. Isso se confirma pelo salto no valor de condutividade elétrica, que aumenta 4 a 5 ordens de grandeza. E na composição com 0,2% em massa, observa-se uma rede que ocupa boa parte da imagem, sendo uma situação posterior da percolação. A condutividade elétrica não aumenta na mesma proporção que nas composições anteriores porque uma rede de percolação já foi formada em aproximadamente 0,08% em massa e concentrações maiores apenas aumentam o número de caminhos de percolação.

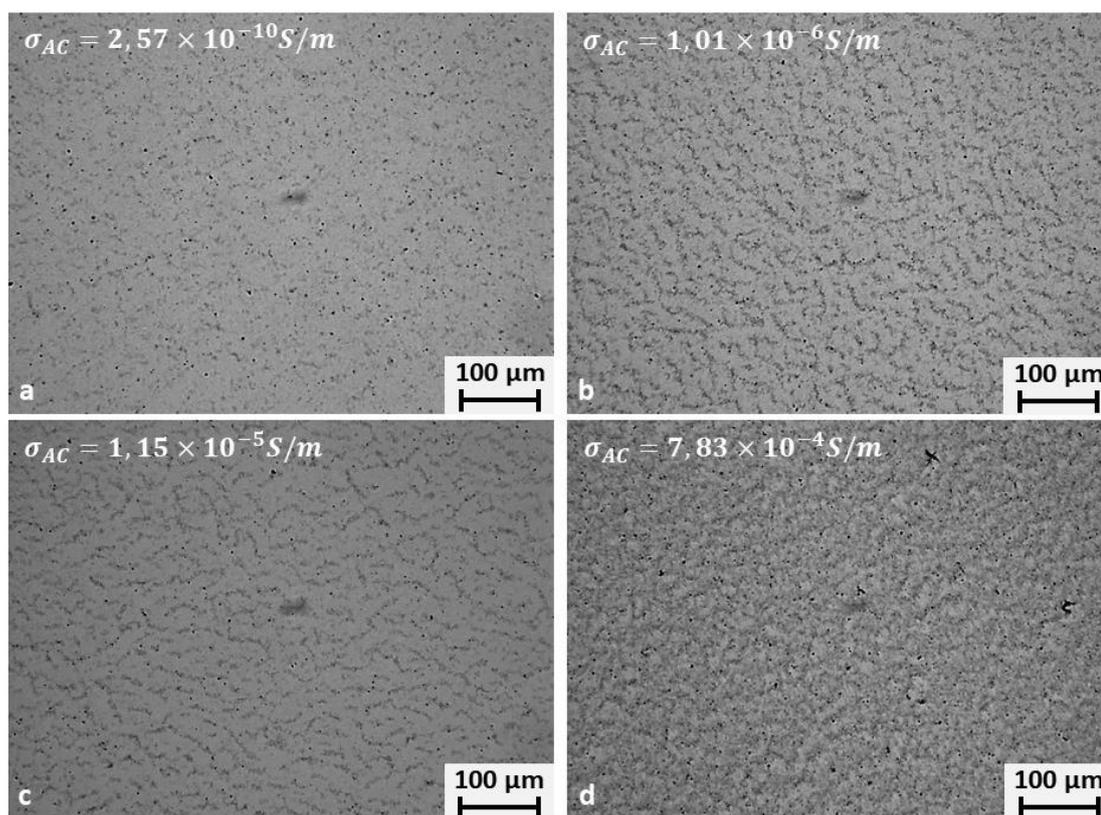


Figura 5.8 Micrografias dos nanocompósitos de E1/CNT obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05, b) E1\_C0,08, c) E1\_C0,1, d) E1\_C0,2.

As figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras com 0,05, 0,08, 0,1 e 0,2% em massa de nanotubos de carbono. Em todas as imagens, pode-se observar que o processo de sonicação foi eficiente para dispersar os nanotubos, havendo a presença de poucas regiões com nanotubos totalmente emaranhados como na Figura 5.12. Vale salientar ainda que essas micrografias são obtidas a partir de fatias muito finas dos nanocompósitos, o que impossibilita, avaliar a dispersão tridimensionalmente. Apesar da boa dispersão, o processo danificou os nanotubos, já que o comprimento destes é bem menor que o original. Enquanto que os nanotubos possuíam um comprimento maior que 1 μm, como apresentado na Figura 5.1, a carga após o processamento possui comprimentos variando de 100 nm até 500 nm. Isso se deve a alta energia utilizada no processo de sonicação

que acaba quebrando os nanotubos e diminuindo seu tamanho, como já demonstrado em outros trabalhos [34,49].

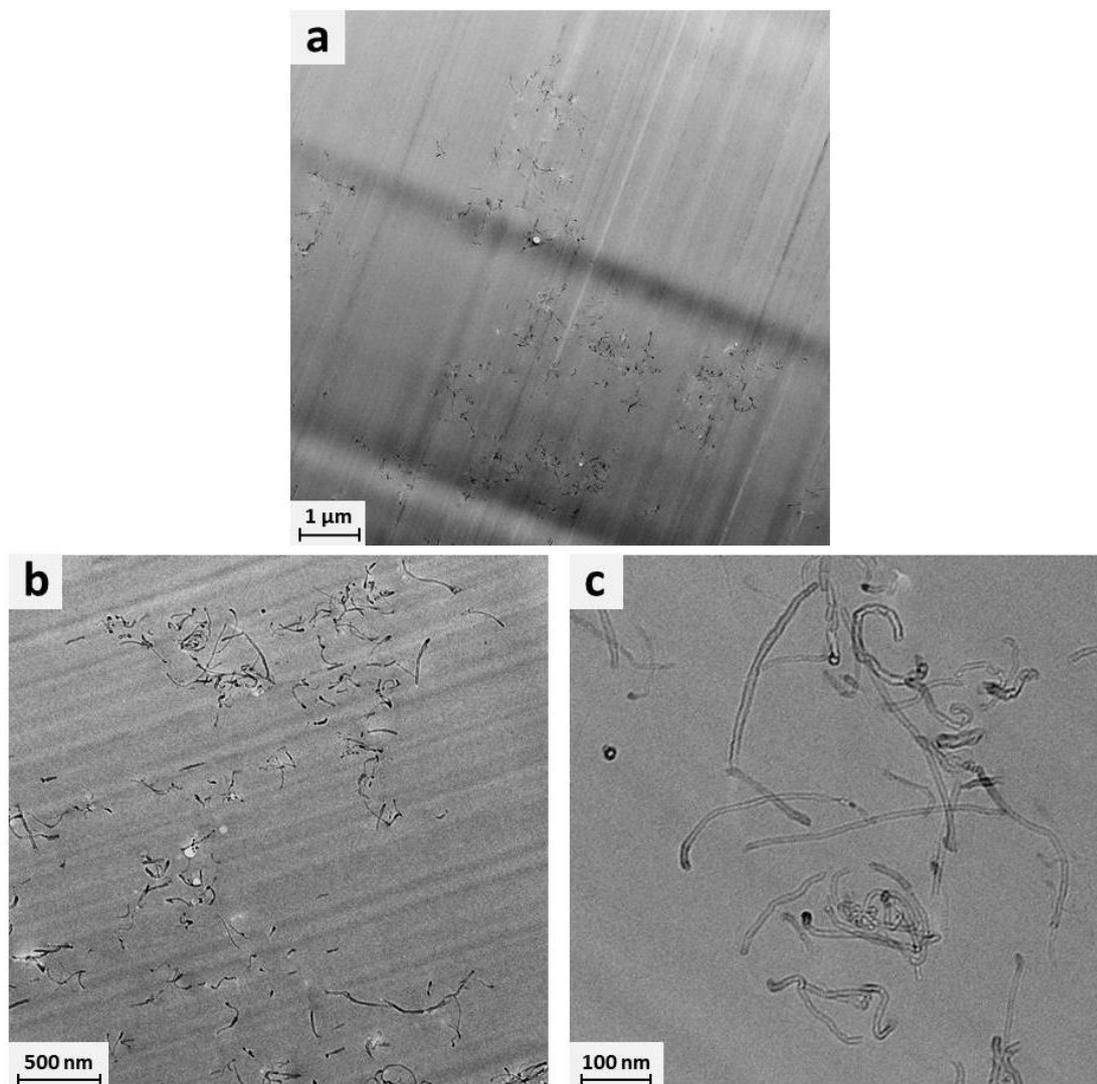


Figura 5.9 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,05 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão

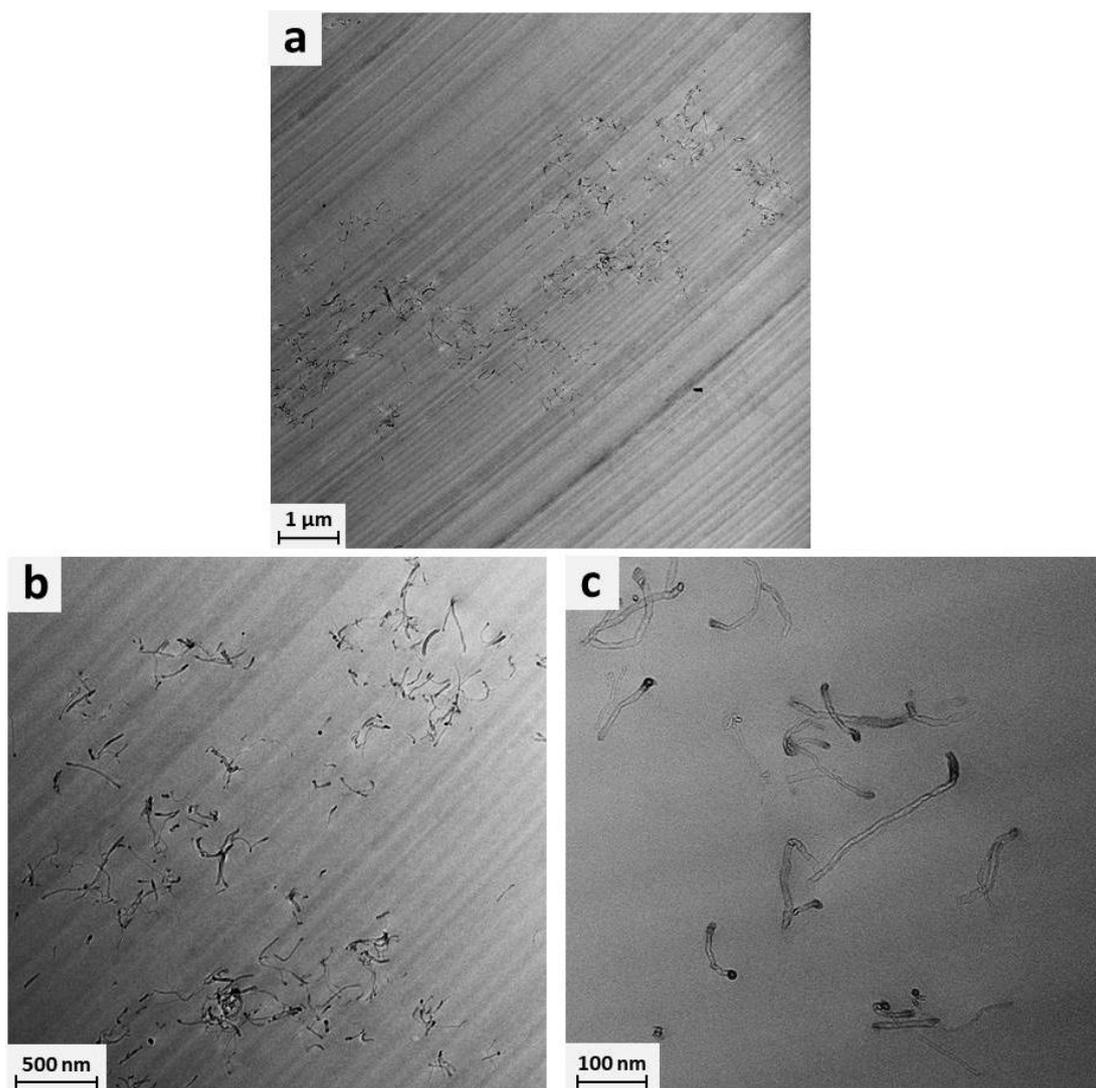


Figura 5.10 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,08 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão

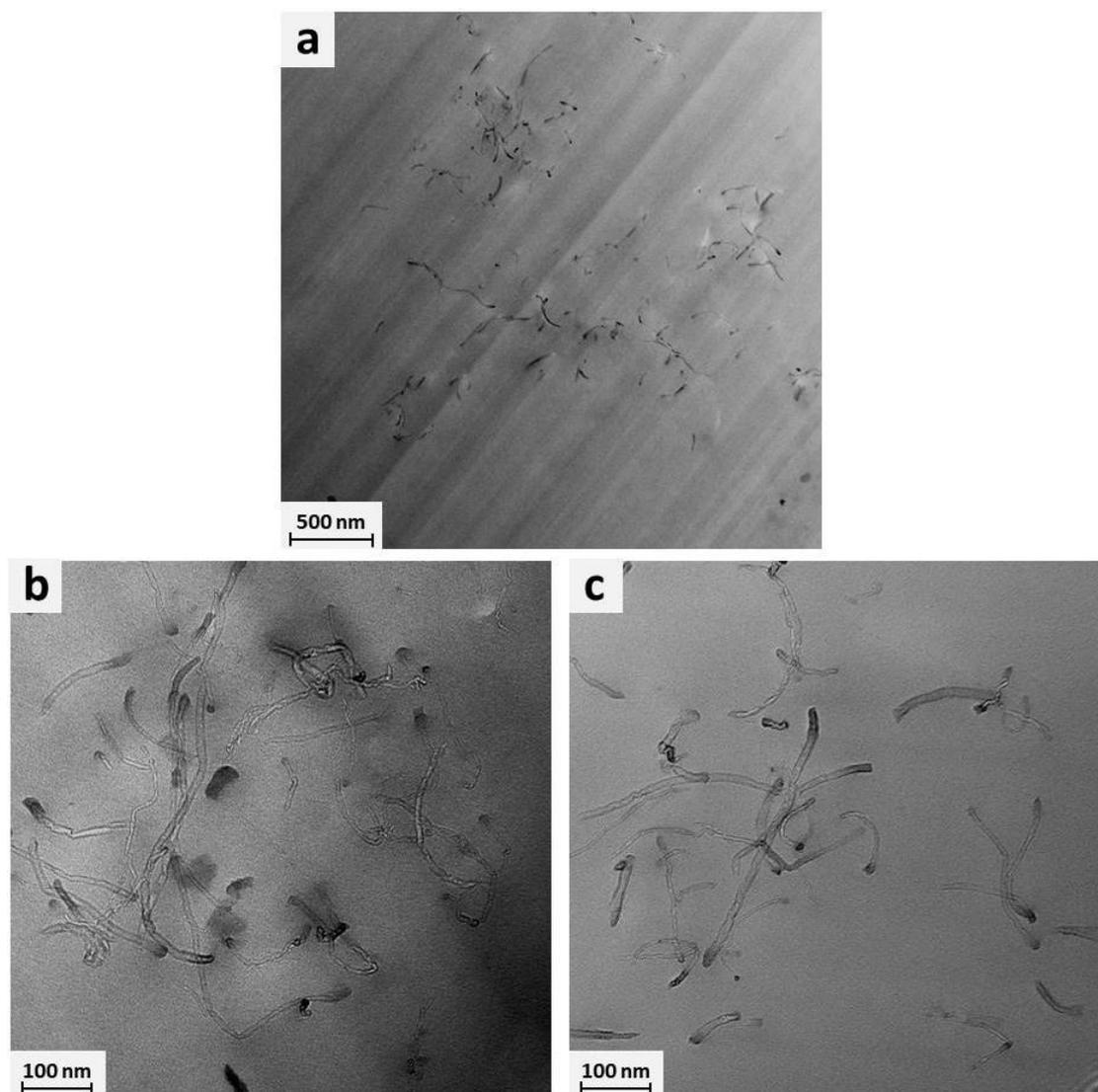


Figura 5.11 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão.

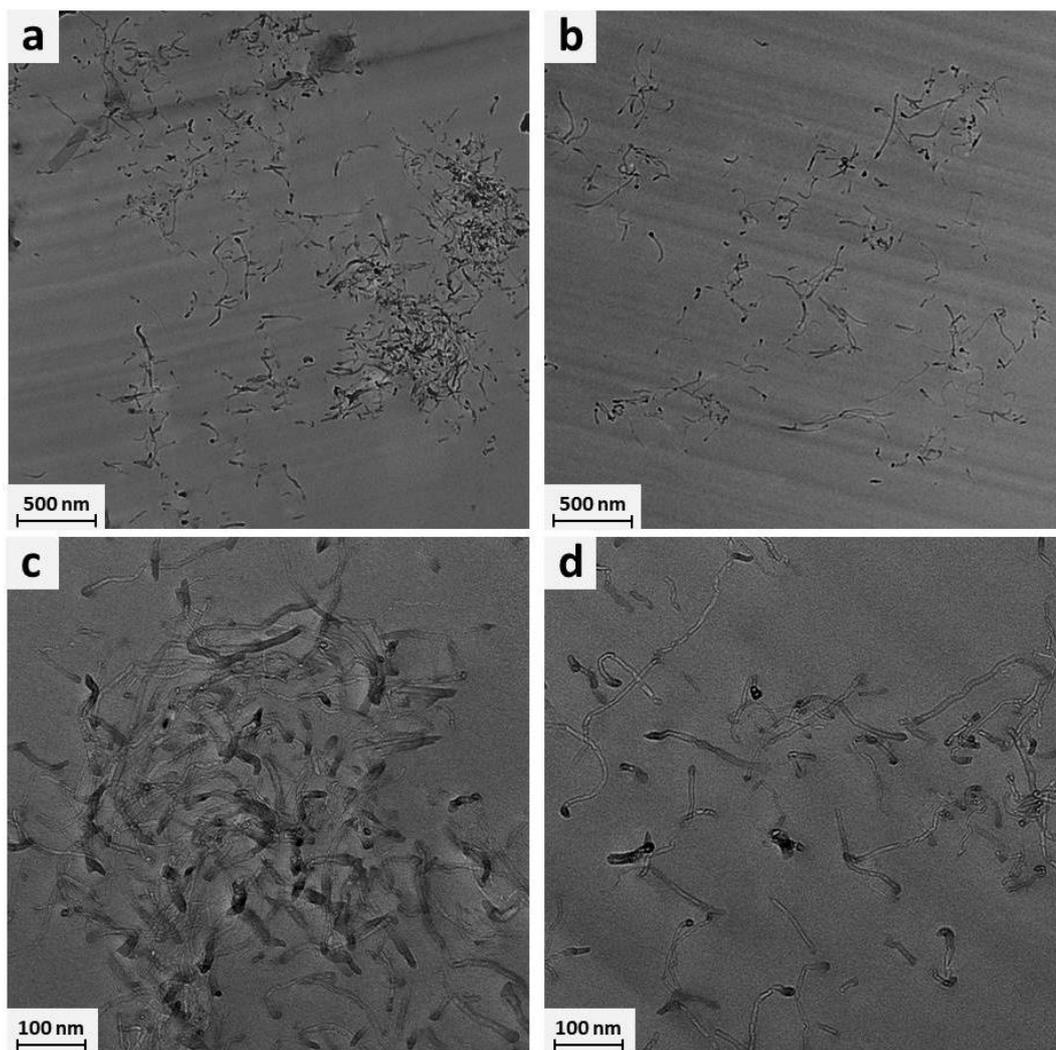


Figura 5.12 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,2 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão

Mesmo com a diminuição do comprimento dos nanotubos e, consequentemente, da razão de aspecto, houve um grande aumento na condutividade elétrica dos nanocompósitos. Assim, há um efeito conjunto da quebra dos grandes aglomerados e da formação da rede condutiva, que possibilita a melhoria das propriedades elétricas do material. Se o comprimento médio dos nanotubos fosse mantido, é possível que a concentração de percolação fosse menor, já que quanto maior a razão de aspecto, menor a quantidade de carga necessária para melhorar as propriedades do nanocompósito, como já demonstrado por Li e colaboradores [34].

### 5.3.1.1 Efeito da adição do solvente

Trabalhos relatam que o processo de sonicação é mais eficiente para realizar a dispersão de micro/nano partículas em um meio menos viscoso, como água ou solventes orgânicos [9,59]. Considerando então que a condutividade de nanocompósitos epóxi/nanotubos de carbono pode ter influência significativa do grau de dispersão dos nanotubos na matriz, neste trabalho também foram produzidos nanocompósitos a partir de um processo de dispersão dos nanotubos em acetona com posterior adição da resina polimérica, de modo a se diminuir a viscosidade do meio em que os nanotubos foram dispersos. A Figura 5.13 apresenta um gráfico da condutividade elétrica em corrente alternada dos nanocompósitos preparados com acetona em função da frequência de oscilação.

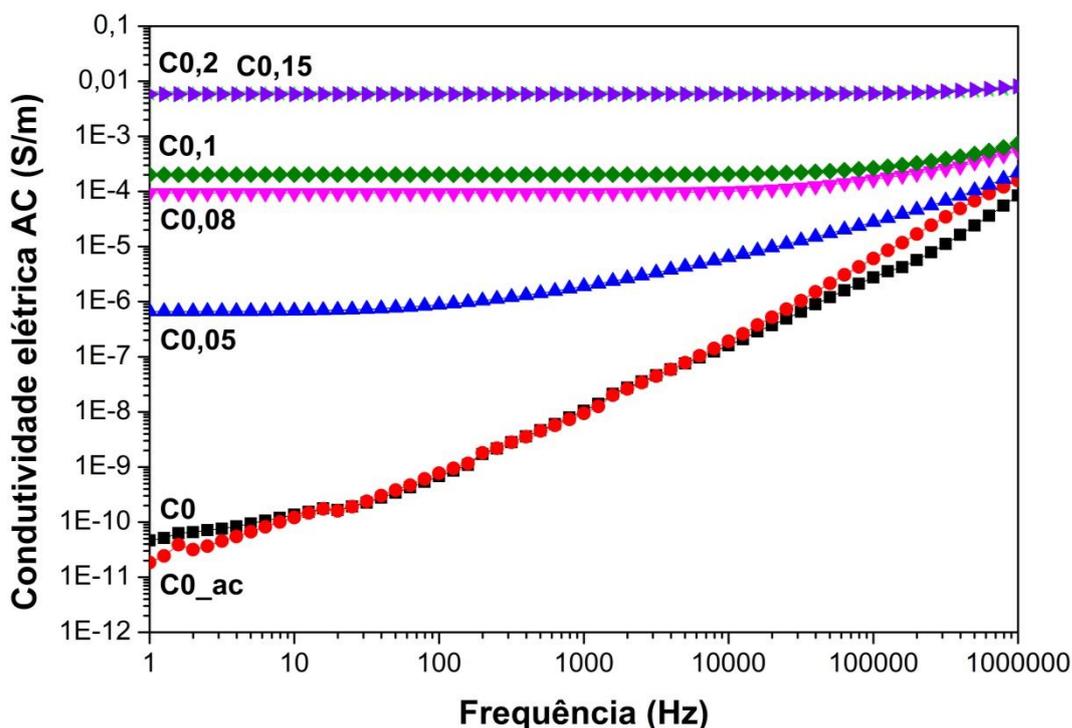


Figura 5.13 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT/acetona em função da frequência. A letra C representa os nanotubos de carbono, o número à direita representa a concentração mássica em porcentagem e ac representa a acetona.

Utilizando acetona para realizar a dispersão inicial dos nanotubos de carbono, nanocompósitos com apenas 0,05% em massa dessa carga condutiva apresentam condutividade elétrica independente da frequência na faixa de 1 a 100 Hz, aproximadamente. Para as outras composições, a condutividade elétrica é praticamente constante para todo o intervalo de frequências.

Na Figura 5.14 é apresentado um gráfico com os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1Hz em função da concentração de nanotubos de carbono. Apenas com 0,05 % em massa dessa carga condutiva, a condutividade elétrica aumenta em 4 ordens de grandeza em relação a resina pura. Para as composições de 0,08 e 0,1%, a condutividade aumenta 6 ordens de grandeza, e para as composições de 0,15 e 0,2% aumenta 8 ordens de grandeza, chegando próximo de uma condutividade elétrica de  $10^{-2}$  S/m.

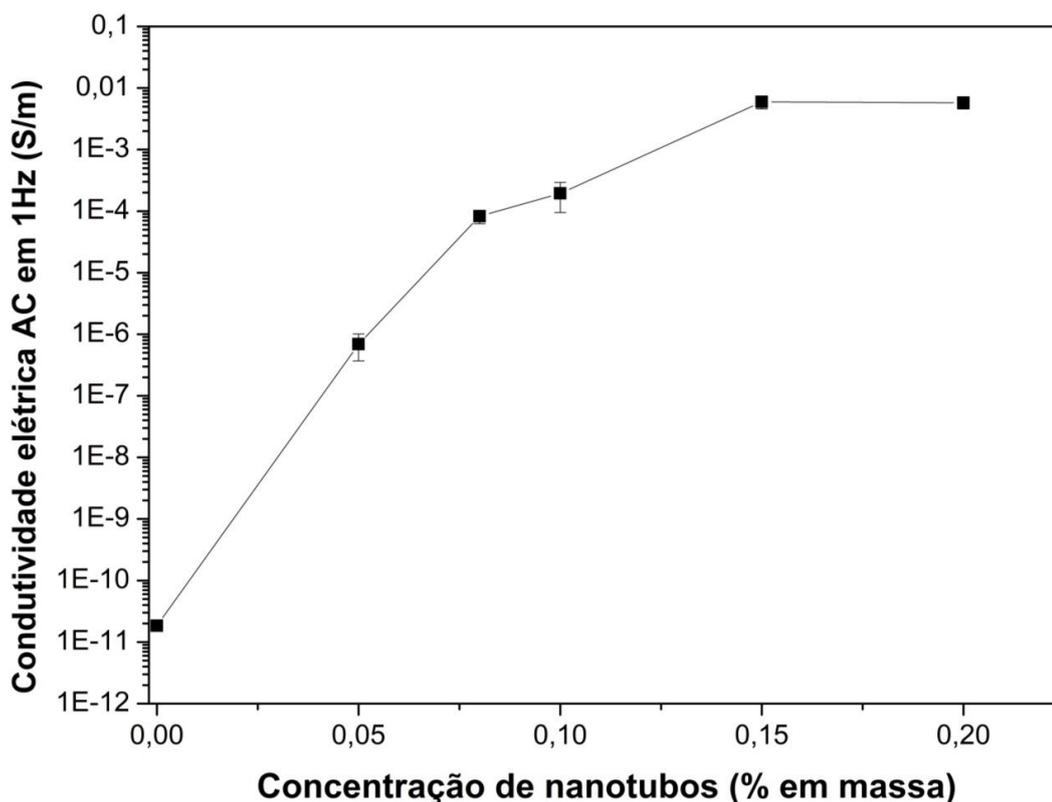


Figura 5.14 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT com dispersão em acetona, em função da concentração mássica de nanotubos de carbono.

Os valores de concentração volumétrica são os mesmos apresentados na Tabela 5.2. Dessa forma, é possível novamente calcular os valores do limiar de percolação. Assim  $t \approx 2$ , o que indica uma rede tridimensional, e  $p_c = 0,0002$  (0,02% em volume  $\approx$  0,05% em massa). Com a utilização da acetona para realizar a dispersão dos nanotubos, a concentração de percolação diminuiu em relação ao nanocompósito preparado sem acetona (o qual possui concentração de percolação igual a 0,08% em massa), sugerindo que a utilização do solvente possivelmente modifica aspectos morfológicos do nanocompósito, como desagregação, dispersão e aglomeração dos nanotubos.

A Figura 5.15 apresenta as micrografias obtidas por microscopia óptica de transmissão das amostras com nanotubos de carbono. Assim como nas amostras em que se dispersa os nanotubos diretamente na resina polimérica, com o aumento da concentração da carga condutiva, mais evidentes ficam as regiões com nanotubos de carbono. Já na amostra com 0,05% em massa é possível observar os aglomerados de nanotubos formando a rede condutiva, o que não ocorre no caso na amostra E1\_C0,05. Observando todas as micrografias e comparando com as da Figura 5.8, pode-se supor que os nanotubos migraram para algumas regiões e formaram aglomerados maiores. Com isso, mesmo havendo uma concentração menor de nanotubos na matriz, os caminhos condutivos foram formados com mais facilidade. Isso se deve a menor viscosidade da dispersão, por conta da utilização do solvente, que facilita a mobilidade dos nanotubos e a formação dos aglomerados [53] um efeito já observado por Inam e Peijs ao misturar agente de cura de baixa viscosidade em resina epóxi [60].

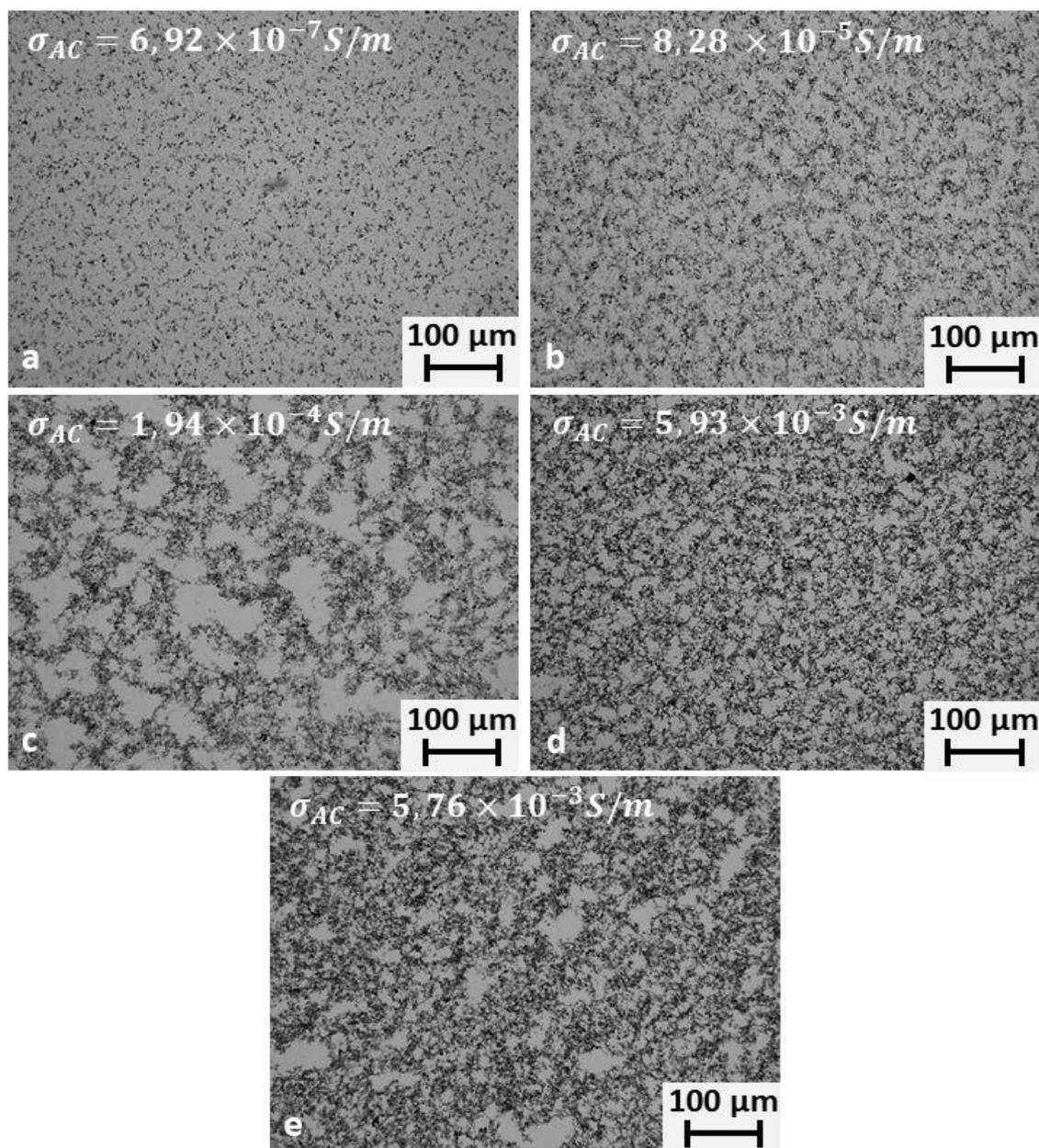


Figura 5.15 Micrografias dos nanocompósitos de E1/CNT processados com a utilização de acetona, obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05\_ac, b) E1\_C0,08\_ac, c) E1\_C0,1\_ac, d) E1\_C0,15\_ac e e) E1\_C0,2\_ac

A Figura 5.16 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 0,1% em massa de nanotubos de carbono. As imagens são muito parecidas com aquelas apresentadas pela amostra E1\_C0,1: há poucas regiões com nanotubos agregados, o que indicam uma boa

dispersão da carga condutiva, e o comprimento dos nanotubos é menor em relação ao obtido do fornecedor, por conta do processo de sonicação. Quando comparado a Figura 5.11, pode-se perceber uma diferença na concentração de nanotubos por imagem, observando-se uma quantidade maior de nanotubos nas amostras em que houve a dispersão com acetona, podendo assumir que o solvente auxilia no processo de quebra dos agregados, mas também facilita a aglomeração dos nanotubos, por razão da baixa viscosidade do meio.

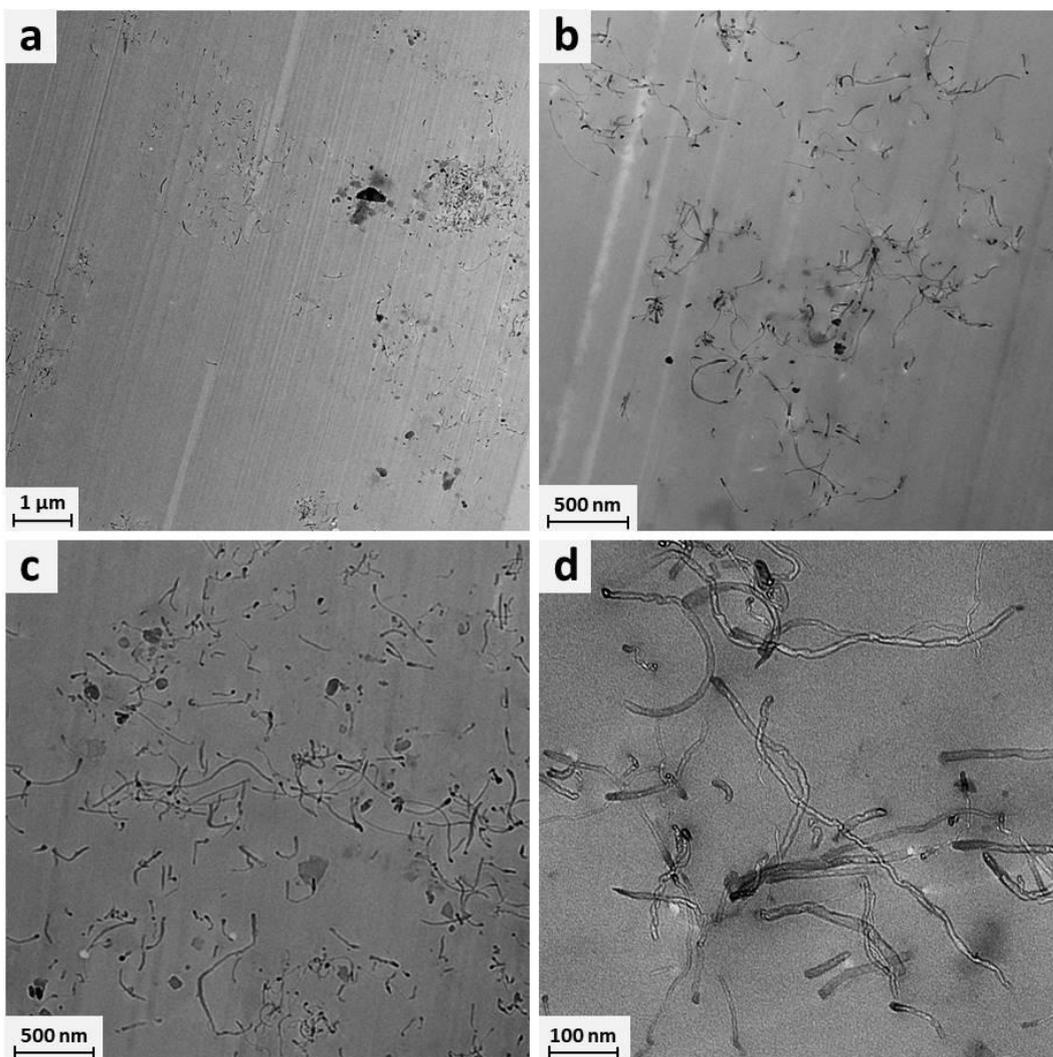


Figura 5.16 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão

A partir das morfologias de microscopia óptica e eletrônica, pode-se inferir que a maior condutividade elétrica dos nanocompósitos preparados com acetona

em comparação com aqueles sem acetona se deve principalmente à formação da rede condutiva na escala micro/nanométrica dos nanotubos. Com a utilização do solvente para realizar a dispersão, o meio se tornou menos viscoso, o que possibilitou o aumento de mobilidade e a aglomeração dos nanotubos, formando-se assim a rede condutiva em escala micrométrica com maior facilidade. Essa aglomeração aparentemente também ocorreu em escala nanométrica como pode ser constatado comparando-se as figuras 5.11 e 5.16, o que promoveu também uma menor separação entre os nanotubos facilitando a transferência eletrônica entre estas cargas condutivas. Por isso que, mesmo observando aglomerados maiores que nas amostras sem utilização de acetona, a condutividade elétrica foi relativamente maior. Essa aglomeração, até certo ponto, é benéfica para a formação da rede de percolação, como já descrito em outros trabalhos [53,61]. Deve ser considerado ainda que a aglomeração dos nanotubos de carbono na composição com acetona pode ter tido também uma contribuição do aumento de temperatura a que a mistura foi submetida na etapa de evaporação do solvente (até 50 °C), de modo que esta maior temperatura pode ter contribuído para uma diminuição adicional da viscosidade do meio dispersante.

Deve-se observar também que, embora uma das motivações iniciais de se utilizar acetona tenha sido a possibilidade de maior desagregação inicial dos nanotubos utilizando-se ultrasonicação em uma suspensão dessas nanopartículas em acetona, comparando-se as morfologias de microscopia eletrônica das composições preparadas com e sem acetona (Figura 5.11 e Figura 5.16) não se observa diferenças significativas quanto ao grau de desagregação dos nanotubos, sugerindo que as diferenças de condutividade observadas são devidas majoritariamente às diferenças de aglomeração mencionadas no parágrafo anterior.

Para observar melhor as diferenças nas propriedades do compósito final com a utilização ou não da dispersão em acetona, a Tabela 5.3 e a Figura 5.17 apresentam os valores de condutividade AC em 1 Hz para ambas as situações. Pode-se observar que os valores de condutividade do nanocompósito produzido por dispersão em solução são sempre maiores que os nanocompósitos produzido sem a utilização do solvente. Para a concentração de 0,05% em massa

(0,021% em volume), a diferença é de 1000 vezes. Em concentrações maiores, essa diferença vai diminuindo. Em 0,08% a diferença é de 100 vezes, e em 0,1 e 0,2% de apenas 1 ordem de grandeza. Pode-se perceber que a utilização da acetona foi muito benéfica para as propriedades elétricas dos nanocompósitos, já que diminui a concentração de percolação e aumenta os valores de condutividade elétrica.

Tabela 5.3 Valores das condutividades elétricas AC em 1 Hz para as amostras com nanotubos de carbono, processados com e sem a utilização de um solvente orgânico

Concentração de nanotubos (%m)	Condutividade elétrica AC em 1 Hz (S/m)	
	Sem solvente	Com solvente
<b>0</b>	<b><math>4,66 \times 10^{-11}</math></b>	<b><math>1,84 \times 10^{-11}</math></b>
<b>0,05</b>	$2,57 \times 10^{-10} \pm 7,59 \times 10^{-11}$	$6,92 \times 10^{-7} \pm 3,22 \times 10^{-7}$
<b>0,08</b>	$1,01 \times 10^{-6} \pm 6,38 \times 10^{-7}$	$8,28 \times 10^{-5} \pm 2,02 \times 10^{-5}$
<b>0,1</b>	$1,15 \times 10^{-5} \pm 1,30 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-4} \pm 9,88 \times 10^{-5}$
<b>0,15</b>		$5,93 \times 10^{-3} \pm 1,34 \times 10^{-3}$
<b>0,2</b>	$7,83 \times 10^{-4} \pm 4,74 \times 10^{-4}$	$5,76 \times 10^{-3} \pm 1,21 \times 10^{-3}$

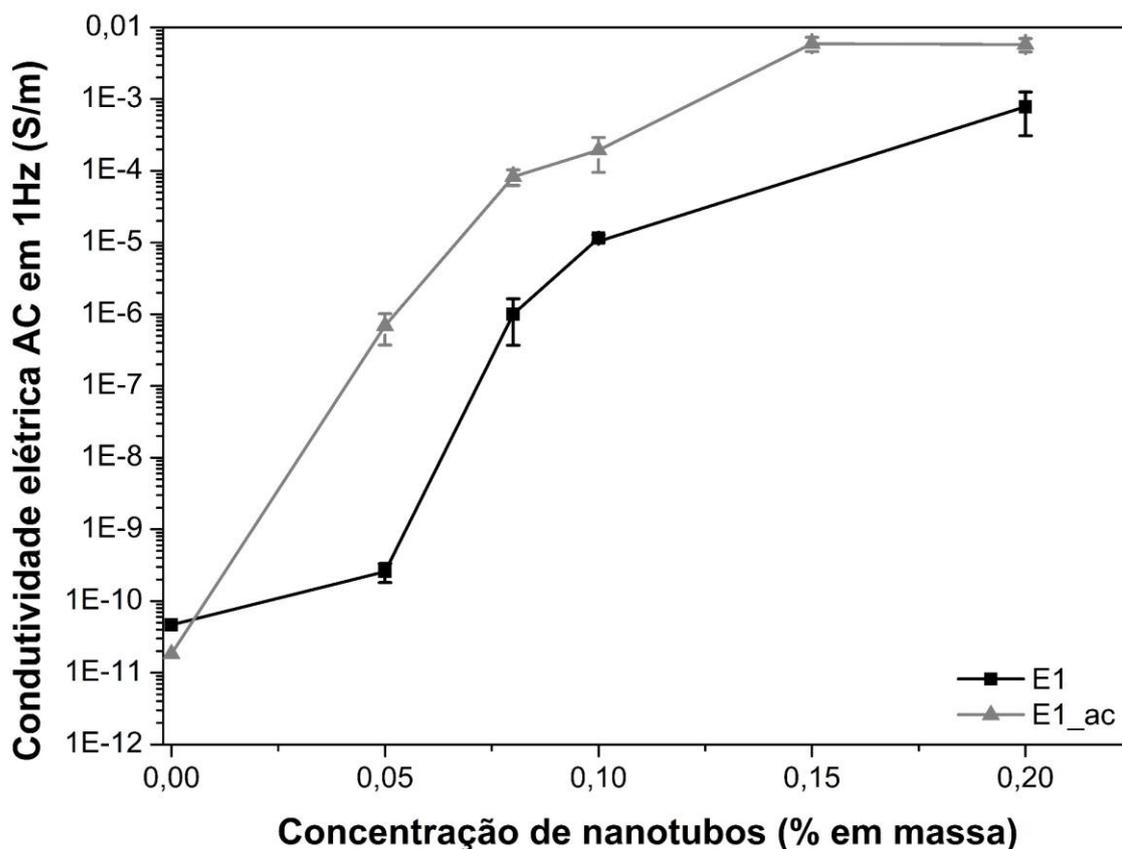


Figura 5.17 Comparação das condutividades elétricas em corrente alternada na frequência de 1Hz da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT com e sem a utilização da acetona.

### 5.3.1.2 Efeito da adição das cargas minerais

A Figura 5.18 apresenta um gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono e cargas minerais em função da frequência. Pode-se observar que a inserção de cargas minerais não contribui para o aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos nas composições apresentadas. A adição de 1% em massa de montmorilonita nas composições de 0,05 e 0,08% em massa de nanotubos, só diminuiu a condutividade elétrica. Isso é ainda mais perceptível em relação à curva de E1\_C0,08, já que esta apresenta uma região em que a condutividade é constante e independente da frequência, enquanto que na curva de E1\_C0,08\_M1 essa região não existe mais. Já a adição de 1% em massa de carbonato de cálcio

consegue aumentar um pouco a condutividade elétrica, sendo perceptível apenas com os valores apresentados na Tabela 5.4, em que a condutividade de E1\_C0,05 é de  $2,57 \times 10^{-10}$  S/m e de E1\_C0,05\_Ca1 é de  $5,97 \times 10^{-10}$  S/m, ou seja, um aumento de um pouco mais que  $3 \times 10^{-10}$ . Considerando que o desvio padrão é maior que esse valor ( $4,96 \times 10^{-10}$  para E1\_C0,05\_Ca1), esse aumento não é estatisticamente significativo. Pode-se concluir que em composições com uma concentração baixa de nanotubos de carbono, a adição de 1% de cargas minerais não possui qualquer influência na condutividade elétrica do nanocompósito.

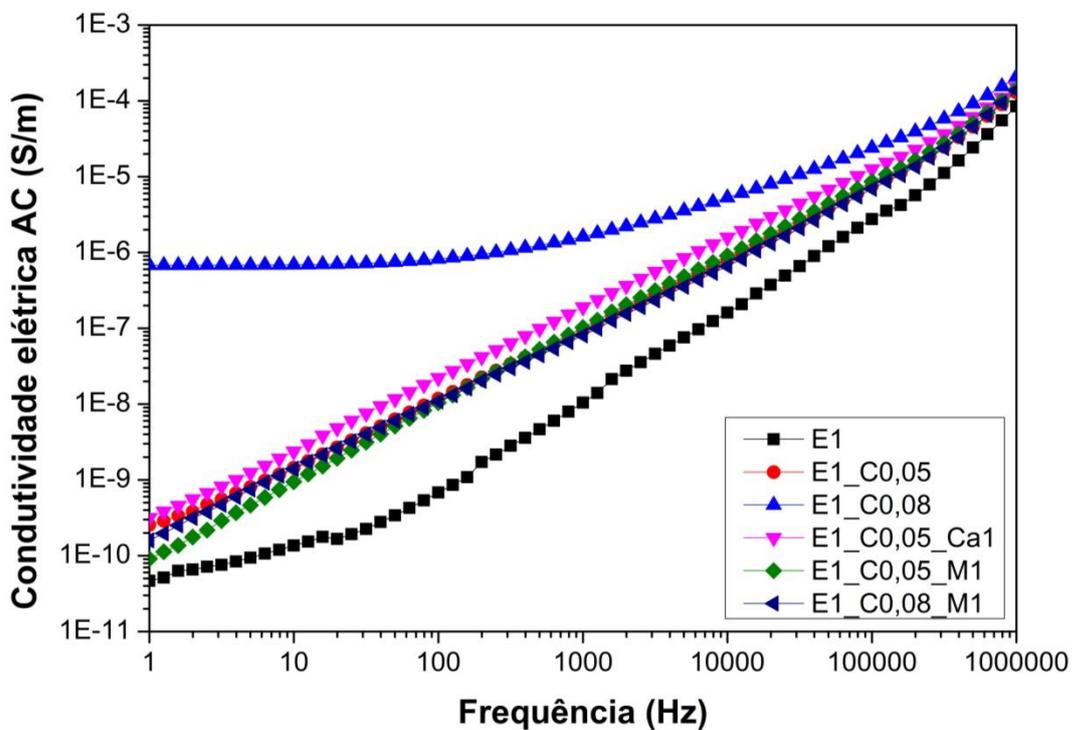


Figura 5.18 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/CNT/cargas minerais em função da frequência. E1 representa a resina epóxi de maior viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, Ca representa o carbonato de cálcio, M representa a montmorilonita sódica e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem de cada uma das cargas.

Tabela 5.4 Valores das condutividades elétricas AC em 1 Hz para as amostras com 0,05 e 0,08% em massa de nanotubos de carbono e 1% de cargas mine-rais

Concentração de nanotubos (%m)	Concentração de cargas mine-rais (%m)	Condutividade elétrica AC em 1 Hz (S/m)	
		Montmorilonita	CaCO <sub>3</sub>
0,05	0	$2,57 \times 10^{-10} \pm 7,59 \times 10^{-11}$	
	1	$8,23 \times 10^{-11} \pm 2,25 \times 10^{-11}$	$5,97 \times 10^{-10} \pm 4,96 \times 10^{-10}$
0,08	0	$1,01 \times 10^{-6} \pm 6,38 \times 10^{-7}$	
	1	$1,66 \times 10^{-10} \pm 1,12 \times 10^{-11}$	

A Figura 5.19 apresenta um gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono e cargas mine-rais em função da frequência. Com exceção de E1, todas as amostras possuem 0,1% em massa de nanotubos de carbono. No geral, a adição das cargas mine-rais não tem um efeito benéfico para o aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos. Ao adicionar 1% em massa de montmorilonita, a condutividade AC em 1 Hz diminui 1 ordem de grandeza em relação a amostra E1\_C0,1, o mesmo ocorre com a adição de 1% de carbonato de cálcio. Ao adicionar 1% em massa de sepiolita, o valor diminuiu ainda mais, cerca de 3 ordens de grandeza, quase não existindo a região de condutividade elétrica constante. Com 2% de montmorilonita, a condutividade é 4 ordens de grandeza menor que a da E1\_C0,1, e o patamar já não existe mais, tendo assim um comportamento se-melhante ao da resina sem nanotubos de carbono. A única amostra que mostrou um aumento na condutividade, foi a E1\_C0,1\_Ca2, em que a curva ficou um pouco acima da E1\_C0,1, mas não é uma diferença significativa. Um efeito se-melhante de aumento de condutividade elétrica em nanocompósitos de PP/CNT também foi observado por Bao e coautores [8] ao se incorporar carbonato de cálcio neste sistema.

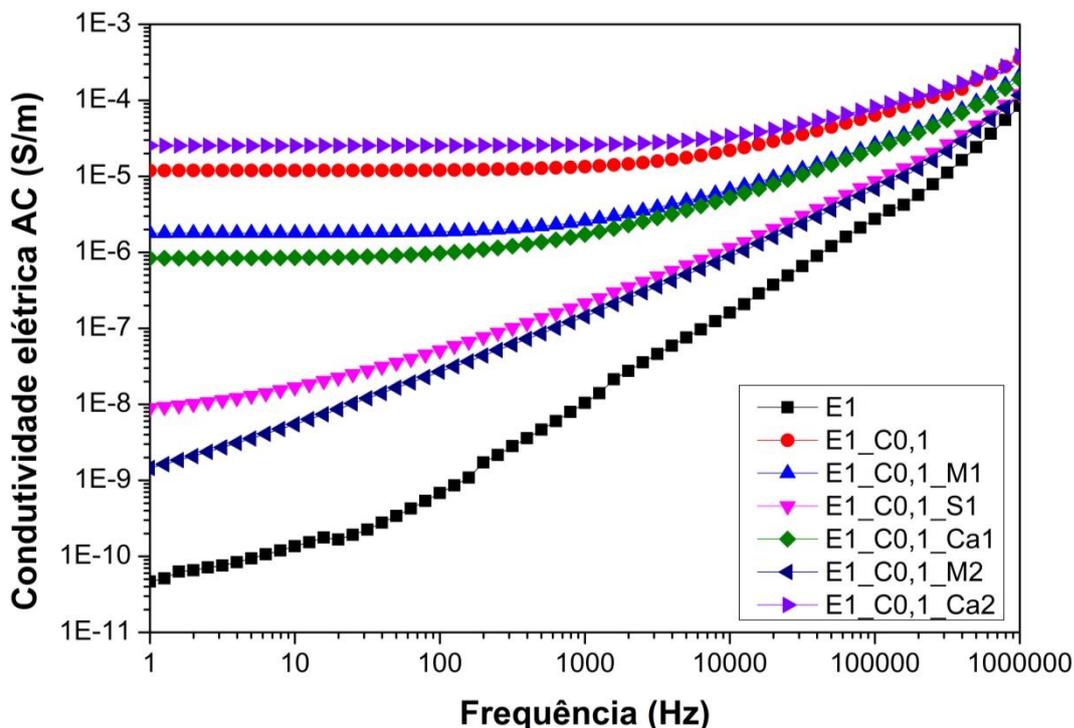


Figura 5.19 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/cargas minerais em função da frequência. E1 representa a resina epóxi de maior viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, M representa a montmorilonita sódica, S representa a sepiolita, Ca representa o carbonato de cálcio e o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem de cada uma das cargas.

A Figura 5.20 apresenta a micrografia da amostra E1\_C0,1\_S1,0 obtida por microscopia óptica de transmissão. É muito visível na imagem as regiões com nanotubos de carbono, formando uma rede bem estruturada. No entanto, apesar desta estrutura morfológica favorável à percolação, a condutividade elétrica não é tão alta quanto das amostras anteriores, que possuíam em sua morfologia, uma estrutura não tão visível. Pode-se observar que existem algumas partículas que não eram visíveis nas anteriores, podendo ser aglomerados de sepiolita que não foram bem dispersas, sendo visíveis na escala micrométrica.

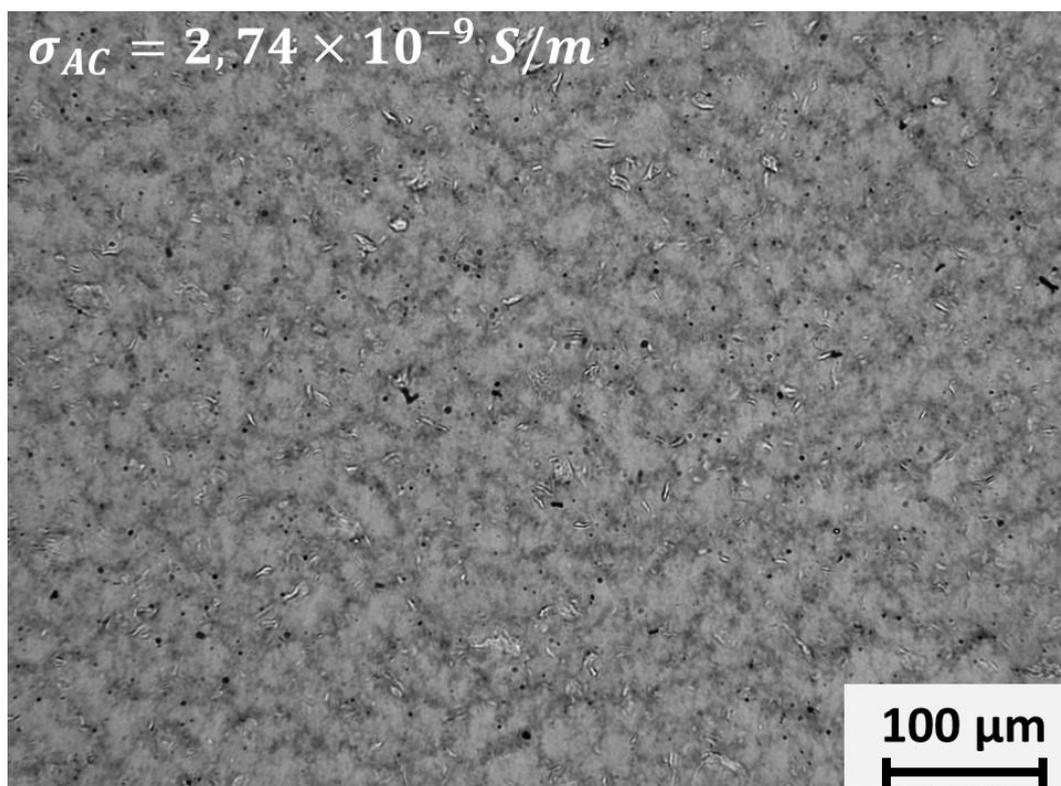


Figura 5.20 Micrografia do nanocompósito de E1\_C0,1\_S1,0 obtida no microscópio óptico de transmissão, com 100x de aumento

A Figura 5.21 apresenta as micrografias da amostra E1\_C0,1\_S1,0 obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. As estruturas da sepiolita estão indicadas por setas vermelhas. Assim como nas amostras sem cargas minerais, os nanotubos se apresentam bem dispersos e com comprimentos menores que o do produto original. A sepiolita se apresenta em blocos de partículas fibrilares, com comprimento variando de 500 nm até 2 μm, mostrando que o processo de sonicação não foi tão eficiente para realizar sua dispersão. Pode-se observar que algumas partículas da sepiolita se encontram entre os nanotubos de carbono, indicando certo nível de interação carga-nanotubo. Por causa de sua alta razão de aspecto, a sepiolita pode ter se tornado uma barreira para o caminho condutivo, assim como já observado em trabalhos que se utilizou a montmorilonita [7], sendo uma justificativa para a diminuição da condutividade elétrica para esses compósitos, mesmo com a formação da rede de nanotubos de carbono na escala micrométrica.

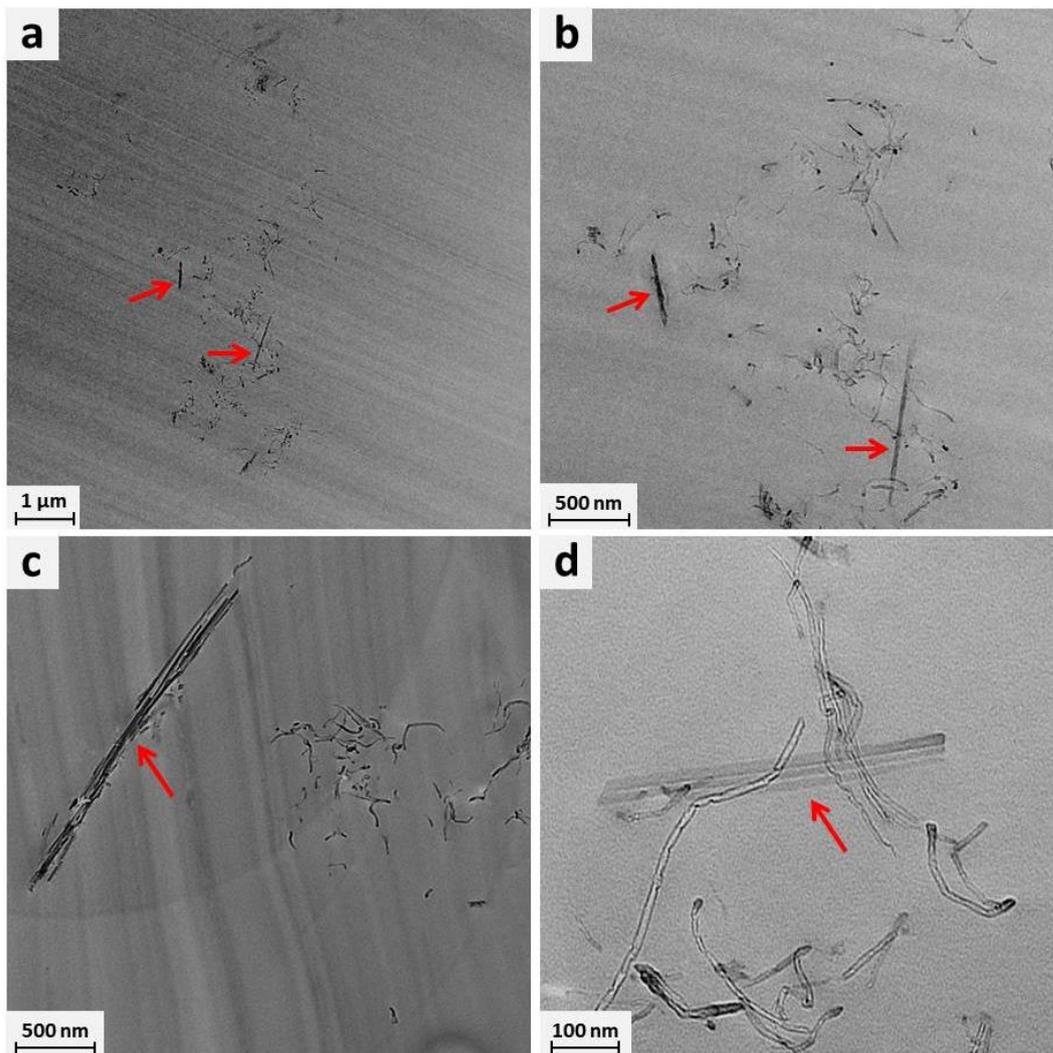


Figura 5.21 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_S1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As setas vermelhas indicam a sepiolita.

A Figura 5.22 apresenta um gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono e montmorilonita em função da frequência. Além das amostras já apresentadas anteriormente, há a inclusão das amostras com a dispersão das cargas em acetona. Mesmo com a utilização do processo em solução, a condutividade não aumenta com a adição de montmorilonita. A região de valor constante fica muito próximo da curva de E1\_C0,1\_ac, mostrando que não há mudança significativa da propriedade.

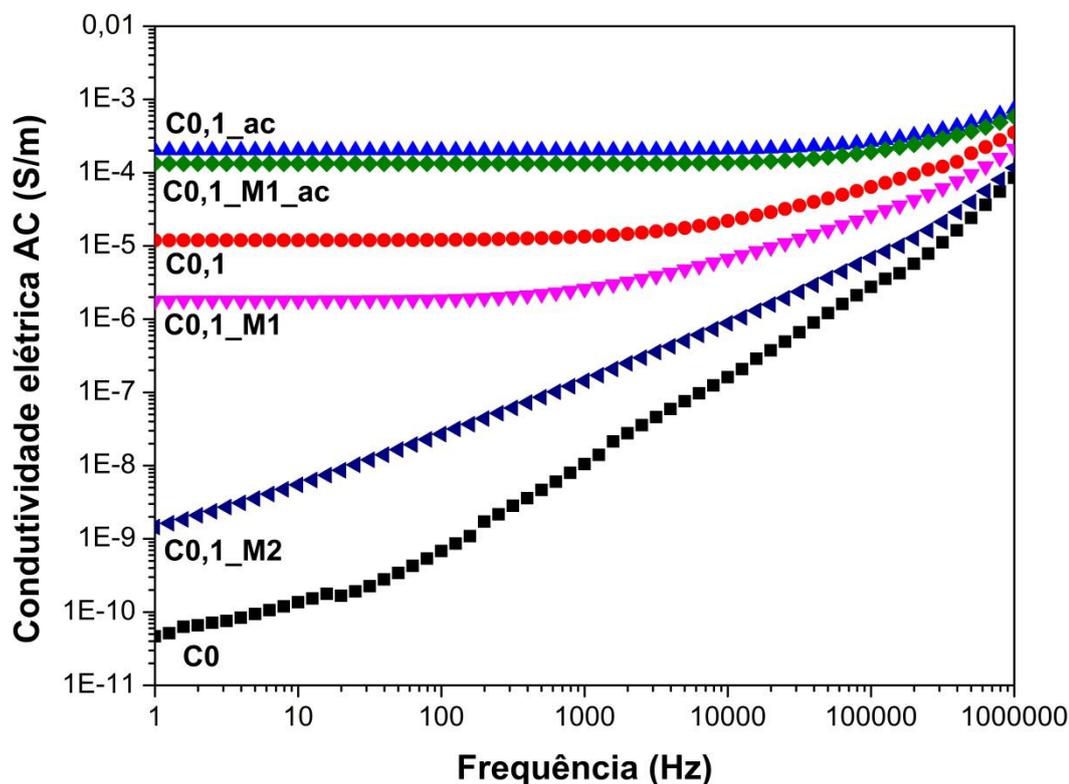


Figura 5.22 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E1 e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/montmorilonita em função da frequência.

A Figura 5.23 apresenta um gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos com nanotubos de carbono sem/com montmorilonita sódica. O gráfico permite visualizar melhor a diferença nos valores de cada uma das composições e pode-se concluir facilmente que a argila montmorilonita não contribui para o aumento da condutividade elétrica. Em todas as composições, o valor da propriedade ficou abaixo dos valores encontrados nas amostras apenas com nanotubos de carbono. As micrografias da Figura 5.24 ajudam na explicação dessas diferenças na propriedade. Nas micrografias das amostras E1\_C0,05\_M1 e E1\_C0,1\_M2 (fotos 5.24.a e 5.24.c), quase não é possível observar as regiões com nanotubos de carbono, não formando a rede condutiva necessária para aumentar a condutividade do nanocompósito. É possível observar algumas partículas diferentes que não estavam presentes nas amostras com apenas nanotubos de carbono, que provavelmente são aglomerados da argila, podendo-se concluir que não houve uma dispersão

eficiente da montmorilonita, já que é possível enxergar nessa escala micrométrica. Já para as composições E1\_C0,1\_M1 e E1\_C0,1\_M1\_ac (fotos 5.24.b e 5.24.d) é possível observar as regiões com nanotubos de carbono, formando a rede de percolação, mas com uma estrutura pior que a existente nas amostras com apenas 0,1% de nanotubos de carbono.

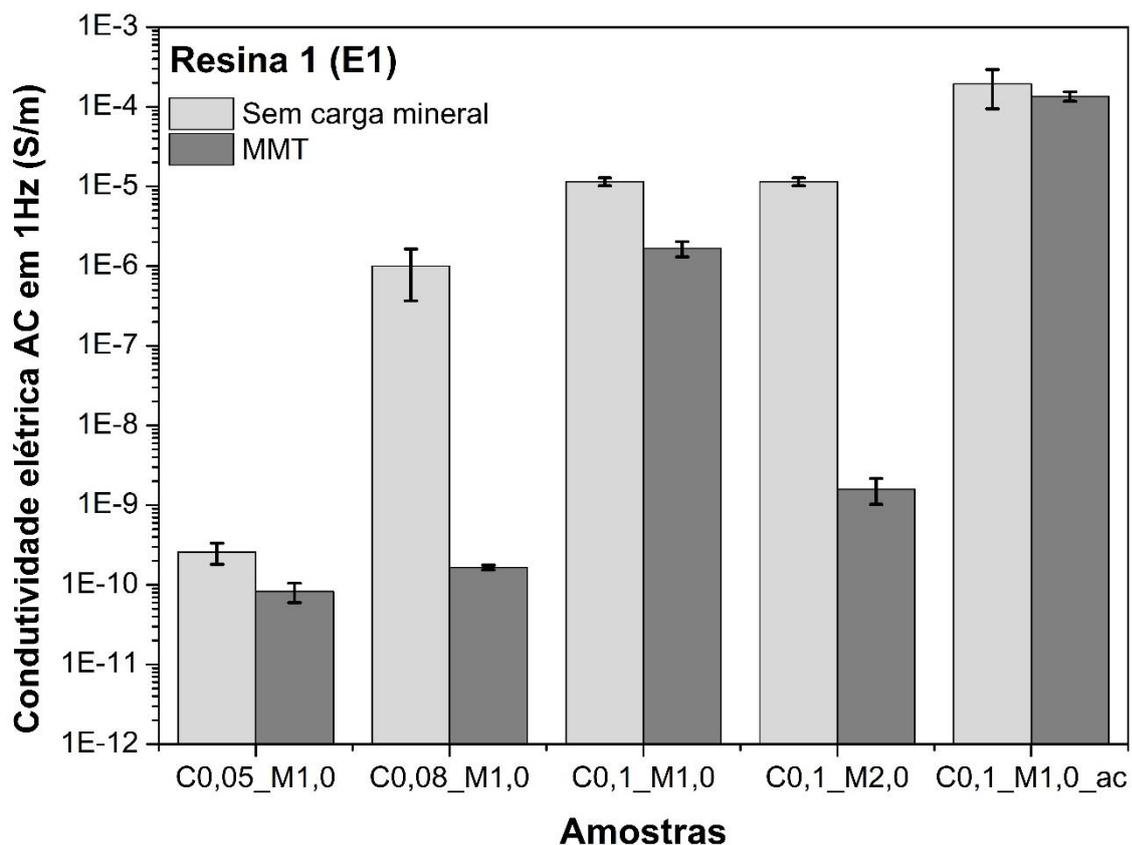


Figura 5.23 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção da montmorilonita. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita.

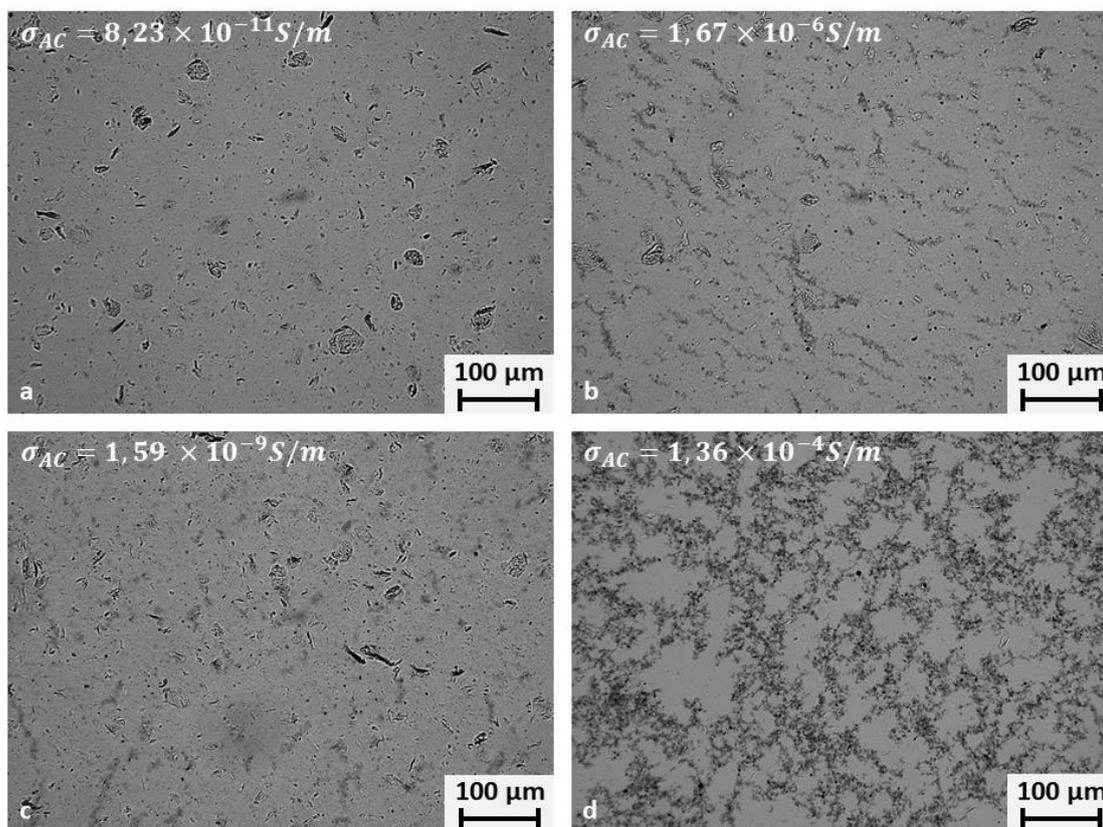


Figura 5.24 Micrografias obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05\_M1,0, b) E1\_C0,1\_M1,0, c) E1\_C0,1\_M2,0, d) E1\_C0,1\_M1,0\_ac

A Figura 5.25 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 0,1% em massa de nanotubos de carbono e 1% de montmorilonita sódica, já a Figura 5.26 apresenta as micrografias da mesma composição que passou por dispersão em acetona. Não existem grandes diferenças na morfologia, pode-se observar que existem tactóides da argila que não conseguiram ser esfoliados e outras que foram quebrados e possuem um tamanho bem menor que o original. Pode-se concluir que a dispersão da argila não foi eficiente, o que pode explicar a diminuição da condutividade elétrica, mesmo observando uma boa dispersão dos nanotubos. Essas estruturas micrométricas que não foram esfoliadas podem ter se tornado barreiras para a formação de uma rede condutiva, fazendo com que diminuísse o valor da condutividade elétrica do nanocompósito. Assim, mesmo com a formação de uma rede condutiva bem visível como no caso da E1\_C0,1\_M1\_ac, a argila pode ter

se tornado um obstáculo para a condução elétrica, como já visto em outros trabalhos [7,47]. É possível ainda reforçar esse argumento ao se olhar o valor de condutividade do nanocompósito com 2% de montmorilonita, pois o valor decresce ainda mais.

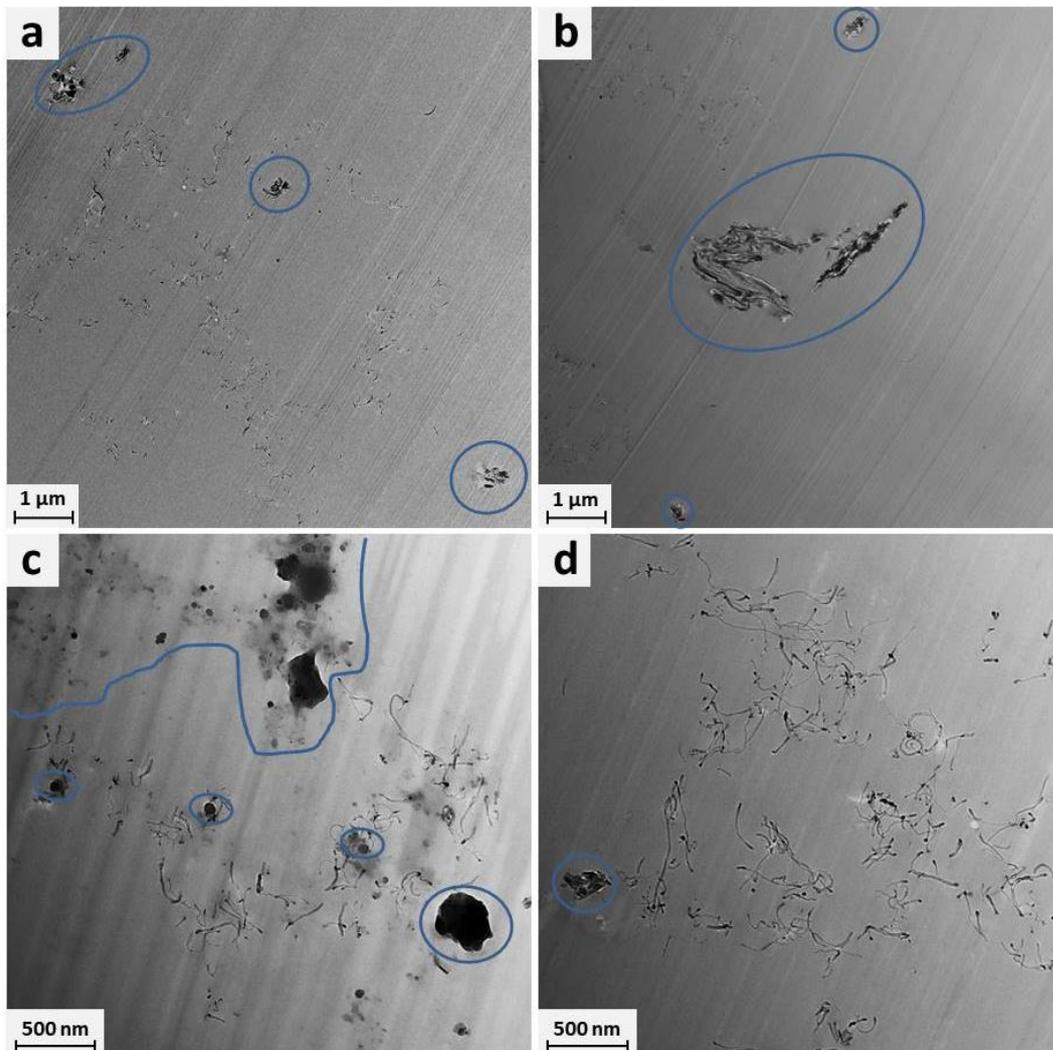


Figura 5.25 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_M1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As regiões com a montmorilonita estão indicadas em azul.

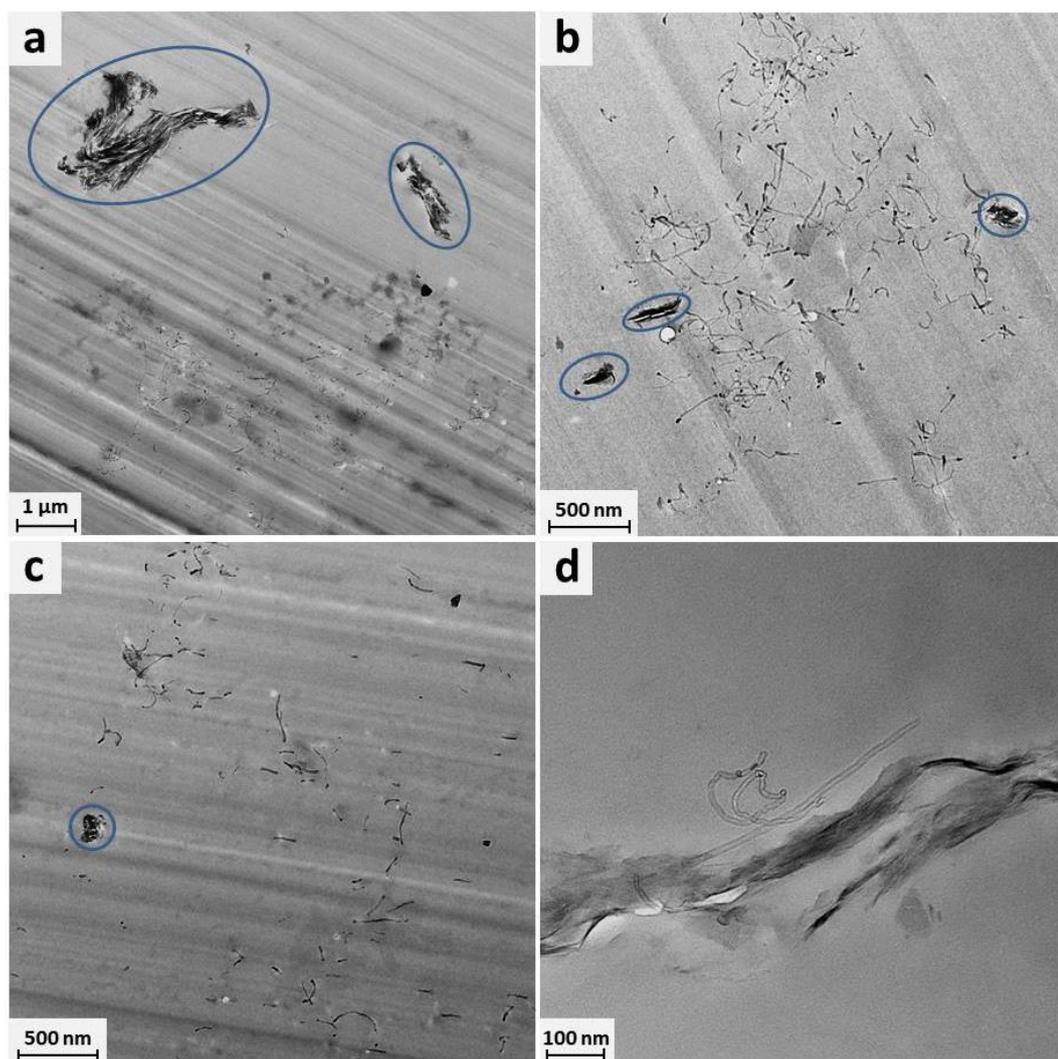


Figura 5.26 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_M1\_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. As regiões com a montmorilonita estão indicadas em azul.

Outra possível justificativa para a diminuição da condutividade elétrica dos nanocompósitos com MMT é que a carga se tornou uma barreira para a aglomeração dos nanotubos, seja pela alta razão de aspecto da argila como pelo possível aumento da viscosidade da resina epóxi. Assim, não é possível observar a morfologia no microscópio óptico, já que os aglomerados são muito pequenos para a escala escolhida. Além disso, esse efeito foi observado no trabalho com PP/CNT [7]. O resultado vai contra a suposição inicial do trabalho, de que mantendo a dispersão a partir do aumento da viscosidade, aumentaria a condutivi-

dade elétrica do nanocompósito. Aparentemente, existe um ponto na viscosidade que possa manter a estrutura adquirida durante o processamento e que permita uma certa aglomeração dos nanotubos, para a formação da rede condutiva.

A Figura 5.27 apresenta o gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio em função da frequência. Além das composições já apresentadas anteriormente, há a inclusão daquelas com a dispersão das cargas em acetona. Com exceção da composição E1\_C0,1\_Ca1, em que a condutividade elétrica diminuiu em uma ordem de grandeza, nos outros casos a adição de carbonato de cálcio foi benéfica para esta propriedade. Com a adição de 2% em massa de  $\text{CaCO}_3$ , a condutividade aumentou um pouco em relação a amostra contendo apenas nanotubos de carbono. Já com a adição de 1% em massa e dispersão em acetona, a condutividade elétrica aumentou uma ordem de grandeza, sendo que a curva é quase toda constante, ou seja, é independente da frequência de oscilação da corrente elétrica. A Figura 5.28 auxilia na observação dessa variação na propriedade elétrica, apresentando um gráfico que compara os valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz das amostras com nanotubos de carbono com/sem carbonato de cálcio. Como já citado, a condutividade diminuiu na amostra E1\_C0,1\_Ca1,0 quando comparado com a amostra E1\_C0,1, enquanto que nas amostras E1\_C0,1\_Ca2 e E1\_C0,1\_Ca1\_ac observou-se um aumento da condutividade, com uma melhora significativa para o segundo. Adicionalmente, a amostra E1\_C0,05\_Ca1 possui um valor maior de condutividade quando comparado com E1\_C0,05. No entanto, o desvio padrão é muito grande e, portanto, o aumento não pode ser considerado significativo.

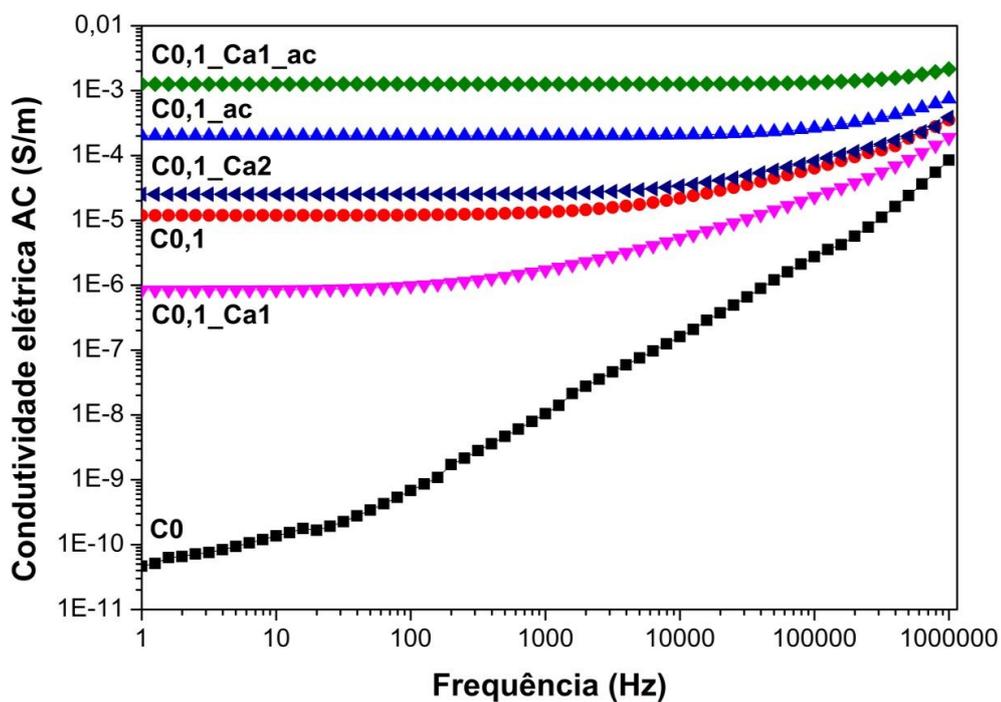


Figura 5.27 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi e dos nanocompósitos de E1/0,1% CNT/montmorilonita em função da frequência.

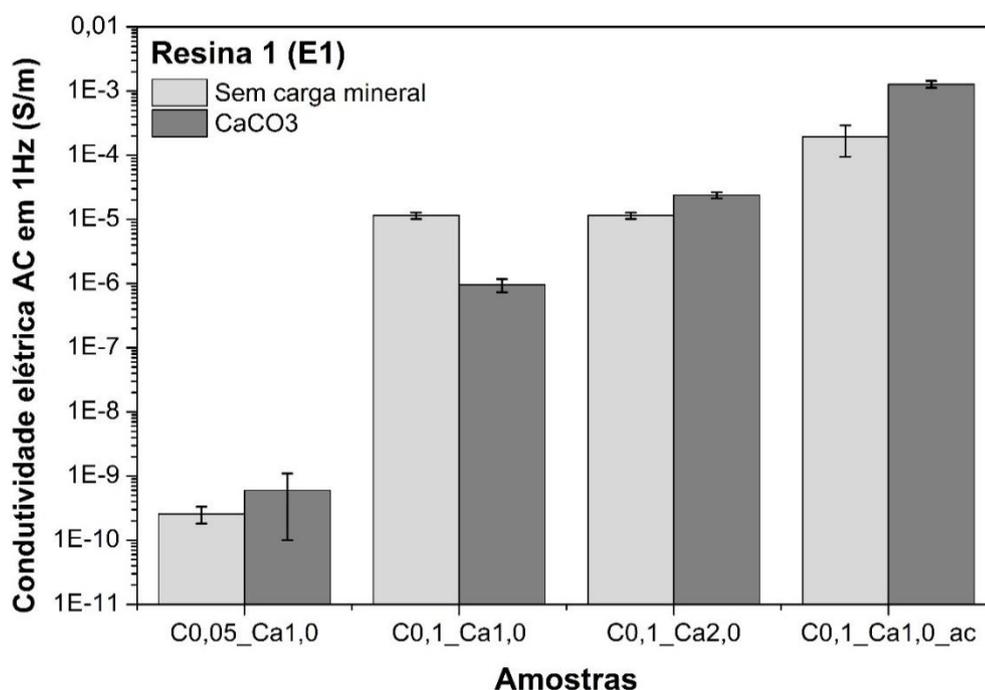


Figura 5.28 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção do carbonato de cálcio. A primeira barra a

esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono e a da direita representa as amostras com nanotubos e carbonato de cálcio.

A Figura 5.29 apresenta as micrografias obtidas em microscópio óptico de transmissão das composições com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio. Na amostra E1\_C0,05\_Ca1 não se formou a rede condutiva, já que não é possível observar nitidamente regiões com nanotubos de carbono na sua micrografia (foto 5.29.a). Isso explica porque a condutividade da amostra é bem próxima da resina pura. Já para as outras amostras, a rede condutiva foi formada, pois pode-se observar as regiões com nanotubos de carbono e nota-se uma condutividade bem maior que a da resina pura ou da composição com menor concentração de nanotubos. Pode-se perceber que com a adição de 2% de carbonato de cálcio, a distribuição dos aglomerados de nanotubos é mais homogênea em comparação com a amostra com apenas 1% de carbonato de cálcio, e também em comparação com a amostra sem esta carga (composição E1\_C0,1, Figura 5.8.c). Provavelmente esta maior homogeneidade possibilita a formação de um número maior de caminhos por onde o elétron pode ser transportado, o que explicaria a maior condutividade da E1\_C0,1\_Ca2 em comparação com as composições E1\_C0,1 e E1\_C0,1\_Ca1.

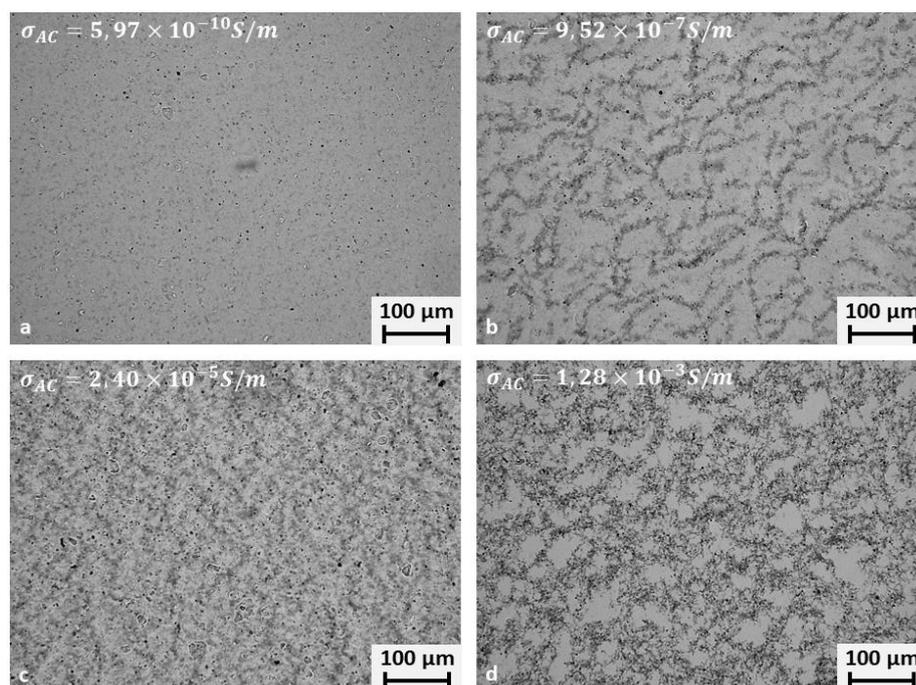


Figura 5.29 Micrografias obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E1\_C0,05\_Ca1,0, b) E1\_C0,1\_Ca1,0, c) E1\_C0,1\_Ca2,0, d) E1\_C0,1\_Ca1,0\_ac

A Figura 5.30 e a Figura 5.31 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das composições E1\_C0,1\_Ca1 e E1\_C0,1\_Ca1\_ac, respectivamente. Pode-se observar que com a utilização da acetona no processo, os aglomerados de carbonato de cálcio são menores, podendo-se concluir que o processo de dispersão foi mais eficiente. Como observado na Figura 5.29.d, a melhor dispersão das partículas de carbonato promoveu também uma melhor dispersão dos nanotubos de carbono. É razoável considerar este efeito porque, como mostram as figuras 5.30 e 5.31, há indícios de boa interação entre as partículas de  $\text{CaCO}_3$  e os nanotubos de carbono. Assim, a melhor dispersão pode ter promovido uma multiplicação de caminhos condutivos, aumentando o valor da condutividade global, um efeito já proposto por Liu e Grunlan [5]. No caso da amostra E1\_C0,1\_Ca1, a má dispersão do carbonato de cálcio pode ter causado um efeito parecido com o da sepiolita e da montmorilonita. Ao invés de auxiliar a formação da rede condutiva, a carga acabou se comportando mais como uma barreira para a formação da mesma, fazendo com que a condutividade elétrica diminuísse em relação ao valor da propriedade da amostra E1\_C0,1. Por fim, deve ser observado que há a possibilidade que a

melhoria da condutividade observada na composição E1\_C0,1\_Ca1\_ac também tenha tido uma contribuição do efeito de volume excluído [8], onde a presença da fase de  $\text{CaCO}_3$  aumenta a concentração efetiva dos nanotubos de carbono, aumentando consequentemente a condutividade elétrica do nanocompósito.

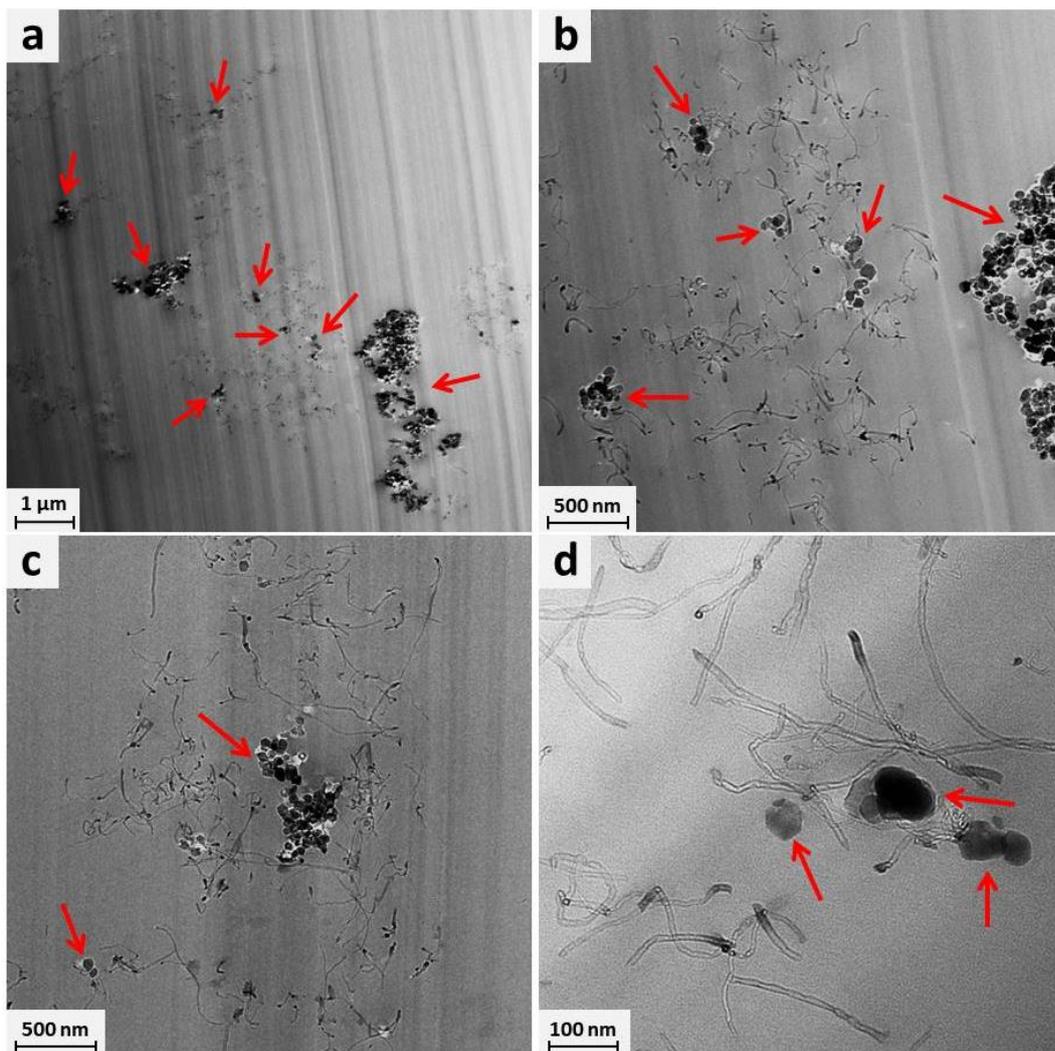


Figura 5.30 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_Ca1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. O carbonato de cálcio está indicado pelas setas vermelhas.

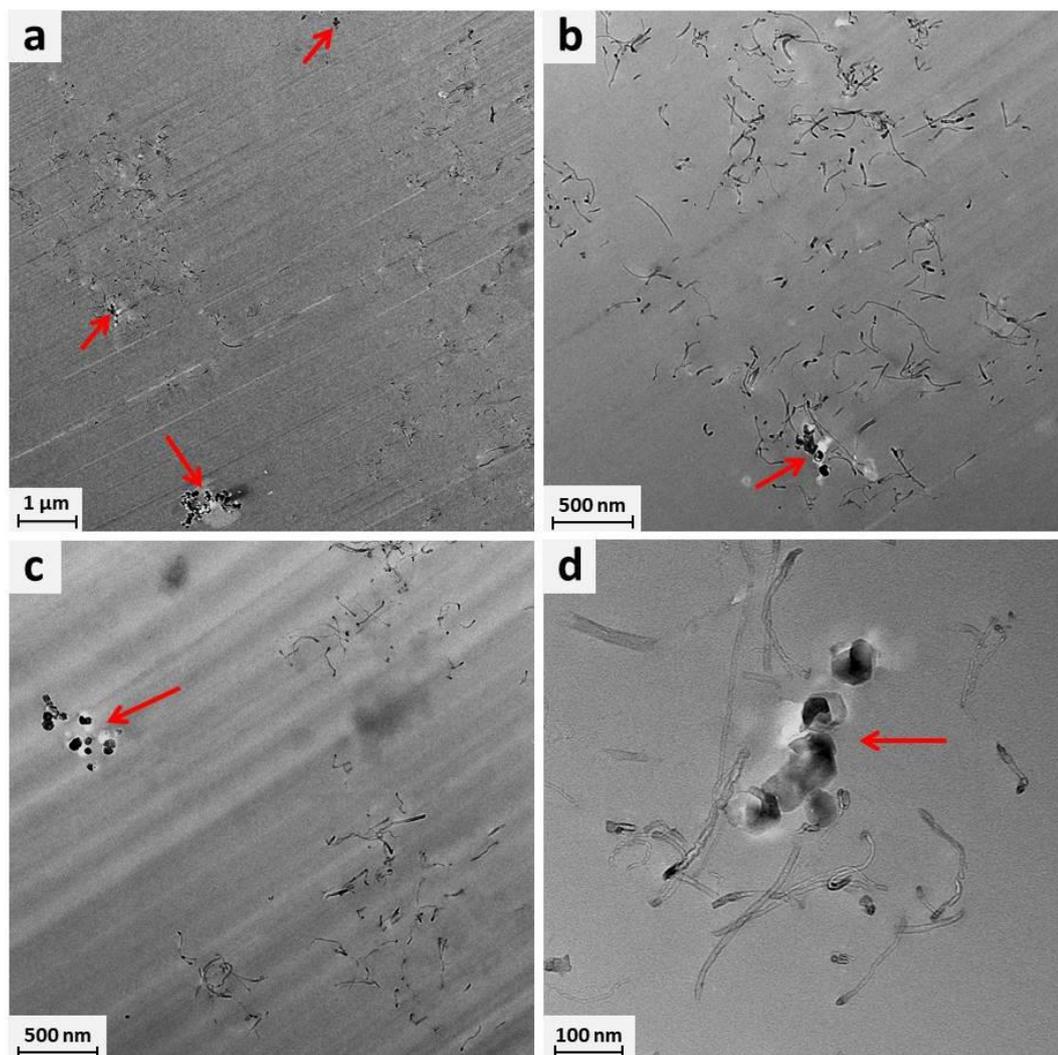


Figura 5.31 Micrografias do nanocompósito E1\_C0,1\_Ca1\_ac obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão. O carbonato de cálcio está indicado pelas setas vermelhas.

A Figura 5.32 apresenta um gráfico das condutividades elétricas AC em 1 Hz das amostras de nanotubos e cargas minerais e a Tabela 5.5 apresenta os valores das condutividades elétricas AC em 1 Hz das amostras com 0,1% de nanotubos de carbono e de 1 a 2% de cargas minerais. O gráfico e a tabela resumem os resultados obtidos das amostras preparadas com nanotubos de carbono e cargas minerais. Na concentração de 1% de cargas minerais sem a utilização de acetona, nenhuma delas foi benéfica para o aumento da propriedade elétrica, todas ficaram abaixo do valor medido para a amostra E1\_C0,1. Já com

2%, o carbonato de cálcio apresentou uma melhoria discreta, mas foi um resultado superior ao da amostra com montmorilonita, em que a condutividade diminuiu 4 ordens de grandeza. Já para as composições contendo 1% de carga mineral preparadas com dispersão em acetona, observa-se que, em relação à composição sem carga mineral, a amostra com montmorilonita mantém a condutividade elétrica e a amostra com carbonato de cálcio apresenta um aumento de 1 ordem de grandeza dessa propriedade.

Nesse cenário, o carbonato de cálcio parece mais promissor que as outras cargas minerais para o aumento da condutividade elétrica, já que apresentou dois resultados positivos, enquanto as outras não apresentaram nenhuma melhoria.

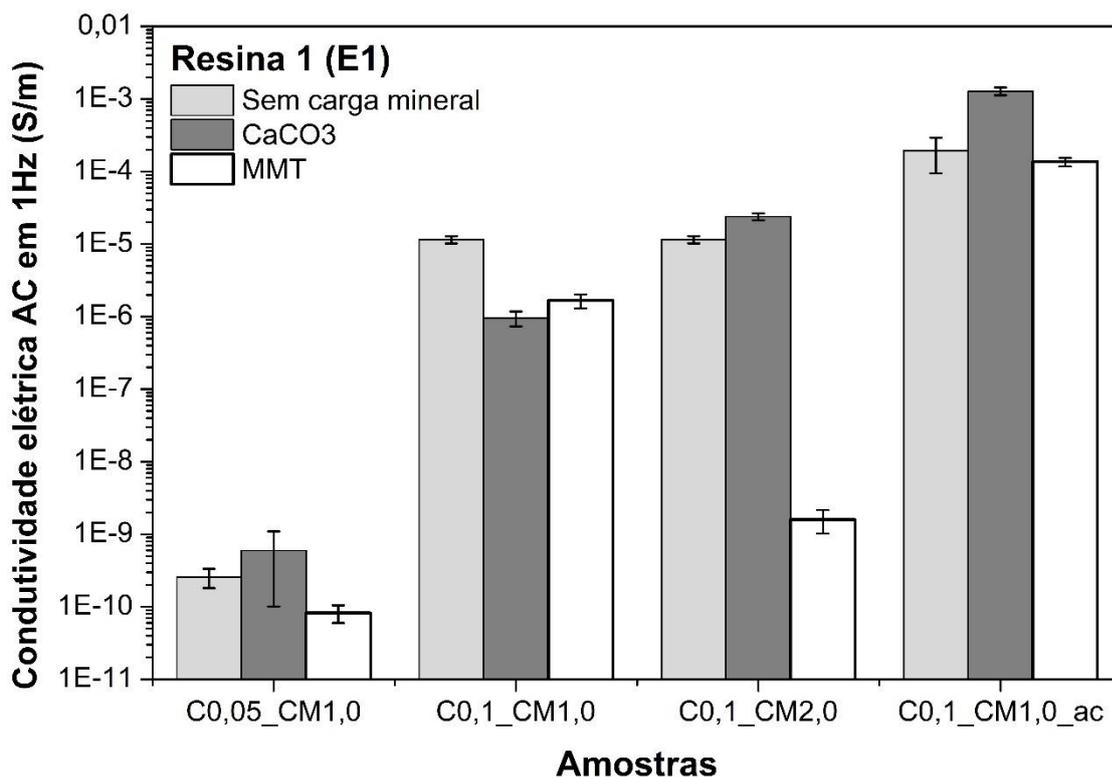


Figura 5.32 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1Hz dos nanocompósitos de E1/CNT com ou sem a inserção de carbonato de cálcio ou montmorilonita. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono, a do meio representa as amostras com nanotubos de carbono e carbo-

nato de cálcio e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita. C representa os nanotubos de carbono, CM as cargas minerais, ac a acetona e os números a direita as concentrações das respectivas cargas.

Tabela 5.5 Valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz de nanocompósitos com resina E1 contendo 0,1% em massa de nanotubos de carbono e 1 a 2% de cargas minerais

Concentração de cargas minerais (%m)	Condutividade elétrica AC em 1 Hz (S/m)		
	Montmorilonita	CaCO <sub>3</sub>	Sepiolita
0	$1,15 \times 10^{-5} \pm 1,30 \times 10^{-6}$		
0 com acetona	$1,94 \times 10^{-4} \pm 9,88 \times 10^{-5}$		
1	$1,67 \times 10^{-6} \pm 3,61 \times 10^{-7}$	$9,52 \times 10^{-7} \pm 2,23 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-8} \pm 3,63 \times 10^{-9}$
2	$1,59 \times 10^{-9} \pm 5,70 \times 10^{-10}$	$2,40 \times 10^{-5} \pm 2,64 \times 10^{-6}$	
1 com acetona	$1,35 \times 10^{-4} \pm 1,82 \times 10^{-5}$	$1,28 \times 10^{-3} \pm 1,56 \times 10^{-4}$	

### 5.3.2 Caracterização dos nanocompósitos com a resina de menor viscosidade (E2)

Um dos objetivos propostos do presente projeto foi a avaliação do efeito da viscosidade da resina epóxi nas propriedades elétricas dos nanocompósitos e para tanto foi escolhida, além da resina E1 descrita anteriormente, uma segunda resina E2, de menor massa molar. Utilizando esta resina, Backes [6] sintetizou nanocompósitos de CNT contendo cargas minerais e avaliou as propriedades de condutividade elétrica. Entretanto, não é possível utilizar os dados do trabalho de Backes para comparação com os dados apresentados aqui utilizando a resina E1, objetivando avaliar o efeito da viscosidade da resina, pois durante o processamento este autor utilizou um volume de material (100g) bem maior do utilizado no presente trabalho (35-40g). Assim, para possibilitar uma

análise inequívoca do efeito da viscosidade da resina na propriedade de condutividade elétrica dos nanocompósitos de CNT com cargas minerais, nanocompósitos com resina E2 foram também preparados neste projeto nas mesmas condições que os nanocompósitos com resina E1.

A Figura 5.33 apresenta o gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono em função da frequência. Para a amostra com 0,03% em massa de nanotubos de carbono, a curva está muito próxima ao do epóxi puro, apresentando então uma condição semelhante àquela anterior à da percolação. Ao adicionar 0,05% em massa, a condutividade aumenta e começa a aparecer uma região de condutividade independente da frequência de oscilação, podendo-se concluir que nessa situação já ocorre a percolação elétrica. Nas outras composições avaliadas, 0,08, 0,1 e 0,15% em massa, a condutividade aumenta drasticamente, mas entre elas a diferença não é muito grande, já que as curvas se mantêm entre  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  S/m. Diferentemente da primeira resina E1, a acetona não tem um efeito tão significativo no valor da condutividade do nanocompósito com resina E2, o qual apresenta um valor muito próximo ao da amostra preparada sem acetona.

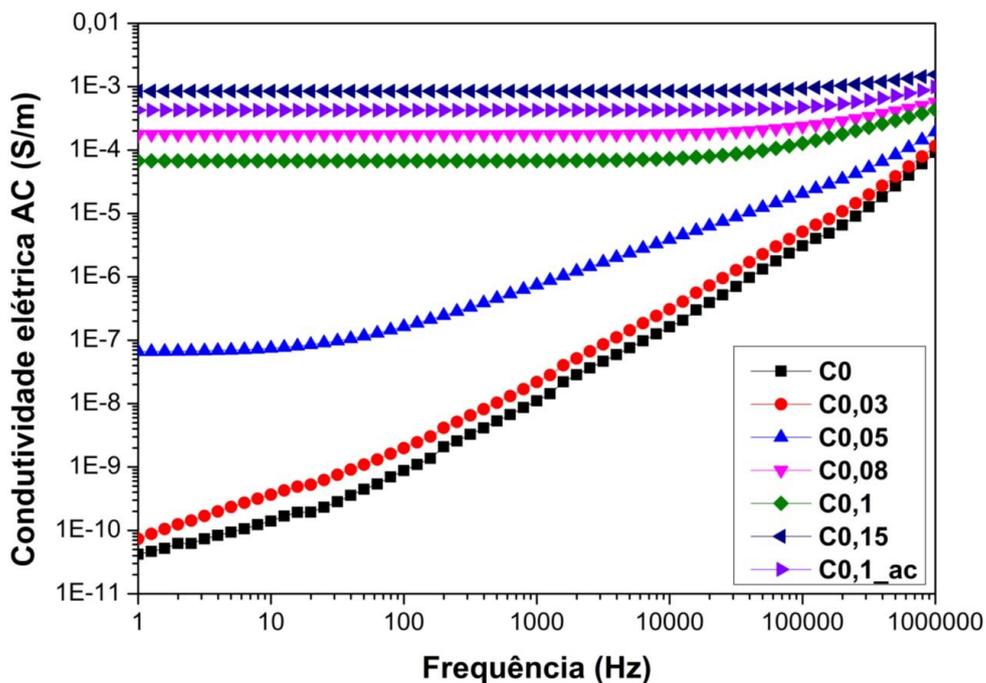


Figura 5.33 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E2 e dos nanocompósitos de E2/CNT em função da frequência. A letra C representa

os nanotubos de carbono, o número a direita representa a concentração mássica em porcentagem e ac a acetona.

A Figura 5.34 apresenta um gráfico com valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz em função da concentração de nanotubos de carbono no nanocompósito. Pode-se observar que a percolação ocorre entre 0,03 e 0,05% em massa de nanotubos, uma concentração menor que a apresentada pelos nanocompósitos produzidos com a resina E1. Ao adicionar 0,05% em massa, a condutividade elétrica aumenta 3 ordens de grandeza. Já ao se adicionar 0,08% e 0,1% em massa, a condutividade aumenta 6 ordens de grandeza e com 0,15%, 7 ordens de grandeza, alcançando um valor máximo próximo a  $10^{-3}$  S/m.

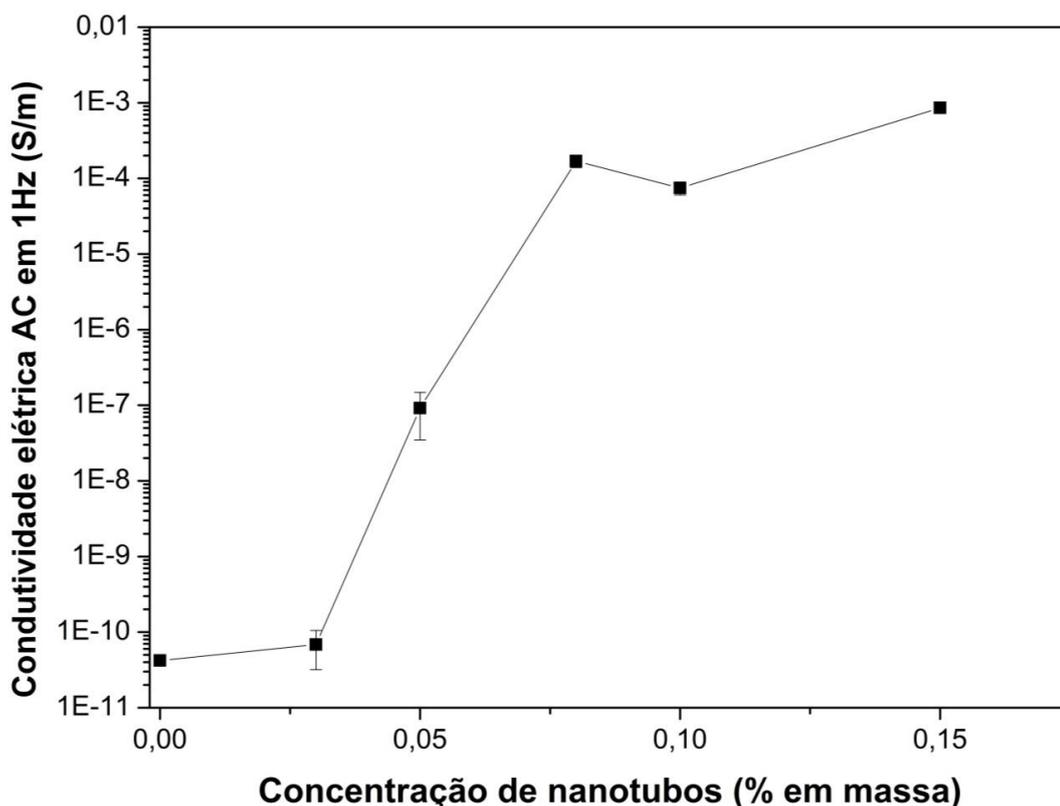


Figura 5.34 Condutividade elétrica em corrente alternada na frequência de 1 Hz da epóxi (E2) e dos nanocompósitos de E2/CNT, em função da concentração mássica de nanotubos de carbono.

Para os cálculos da concentração volumétrica, utilizou-se a densidade de 1,05 g/cm<sup>3</sup> da resina epóxi (E2) fornecido pelo *datasheet*. Dessa forma, os valores das concentrações mássicas e de suas respectivas concentrações volumétricas estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 Valores de concentração mássica e volumétrica das cargas utilizadas

<b>Material</b>	<b>Concentração em massa (%)</b>	<b>Concentração em volume (%)</b>
<b>Nanotubos de carbono</b>	0,03	0,012
	0,05	0,019
	0,08	0,031
	0,1	0,039
	0,15	0,058
<b>Montmorilonita</b>	1	0,393
	2	0,786
<b>Carbonato de cálcio</b>	1	0,397
	2	0,795
<b>Sepiolita</b>	1	0,397

A partir desses valores, foi possível calcular o valor do limite de percolação dos nanocompósitos produzidos com a resina de menor viscosidade (E2). Encontrou-se um  $t \approx 2$  e um valor de limite de percolação elétrica  $p_c$  igual a 0,0002 (0,02% em volume  $\approx$  0,05% em massa).

A Figura 5.35 apresenta as micrografias das amostras com nanotubos de carbono obtidas por microscopia óptica de transmissão. Pode-se observar que com o aumento da concentração de CNT, mais regiões com nanotubos de carbono ficam aparentes, já que o volume ocupado se torna maior e a probabilidade de ocorrer a aglomeração também. A morfologia apresentada é muito próxima àquelas das amostras com a resina E1, com dispersão dos nanotubos em acetona. Isso mostra que existe alguma relação entre a baixa viscosidade do meio

e a morfologia apresentada. Assim como a resina com solvente, a baixa viscosidade da resina E2 permite que os nanotubos se aglomerem, formando a rede condutiva em regiões preferenciais, facilitando assim a sua formação.

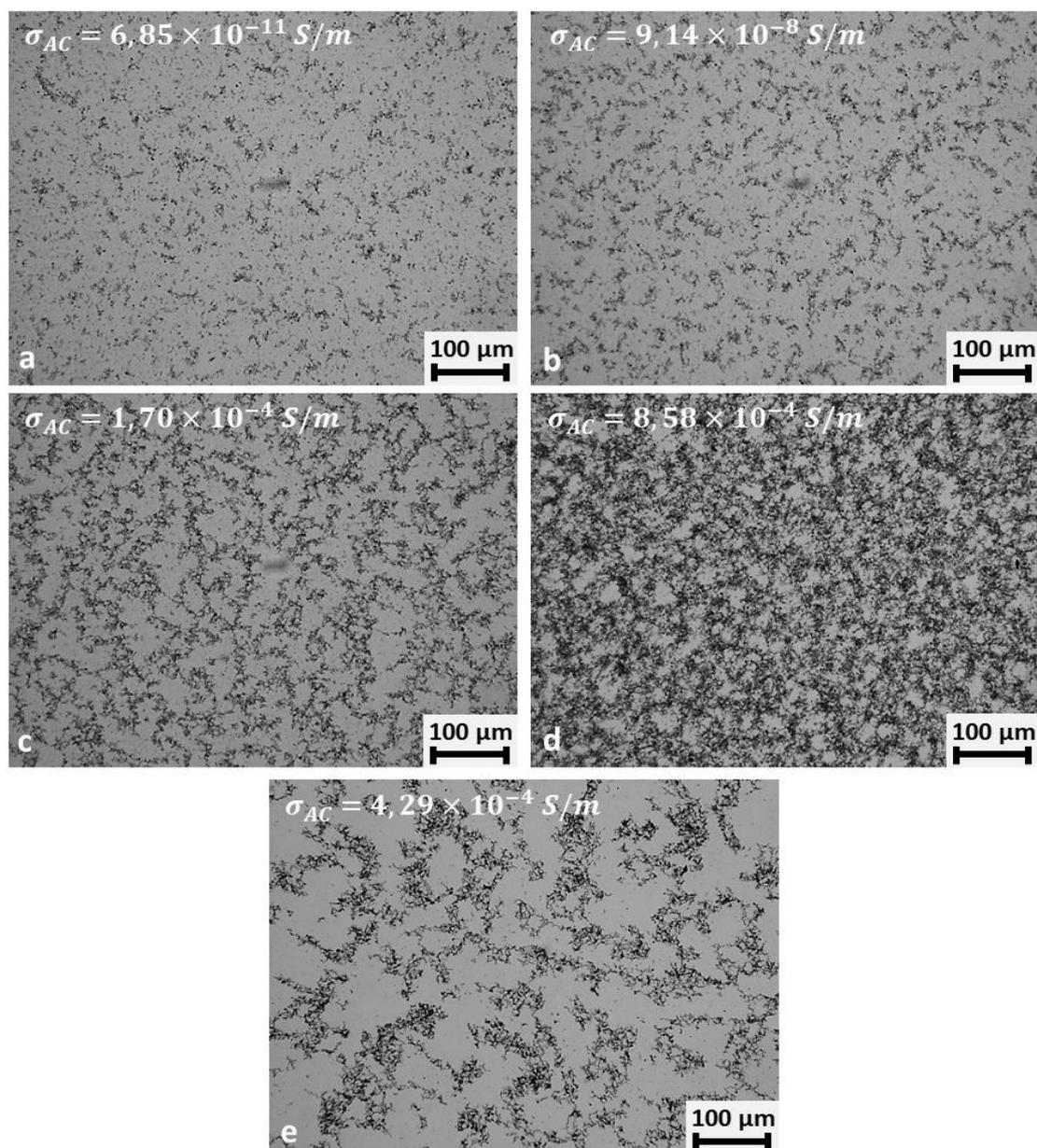


Figura 5.35 Micrografias dos nanocompósitos de epóxi/CNT obtidas no Microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2\_C0,03, b) E2\_C0,05, c) E2\_C0,08, d) E2\_C0,15 e e) E2\_C0,1\_ac

A Figura 5.36 apresenta as micrografias do nanocompósito E2\_C0,1 obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. Como no caso dos nanocompósitos produzidos com a resina E1, os nanotubos foram eficientemente dispersos pelo processo de sonicação. Pode-se observar nas imagens que os nanotubos foram desagregados e consegue-se identificar os nanotubos individualmente. No entanto, o processo também causou a quebra do material, já que seu comprimento é muito menor que o do material inicial. Assim, a viscosidade do meio não influencia na eficiência do processo de dispersão por sonicação em escala nanométrica, já que as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão são muito parecidas com aquelas obtidas para os nanocompósitos produzidos com a resina E1, que possui maior viscosidade. Entretanto, como observado acima, a viscosidade do meio influencia a morfologia em escala micrométrica.

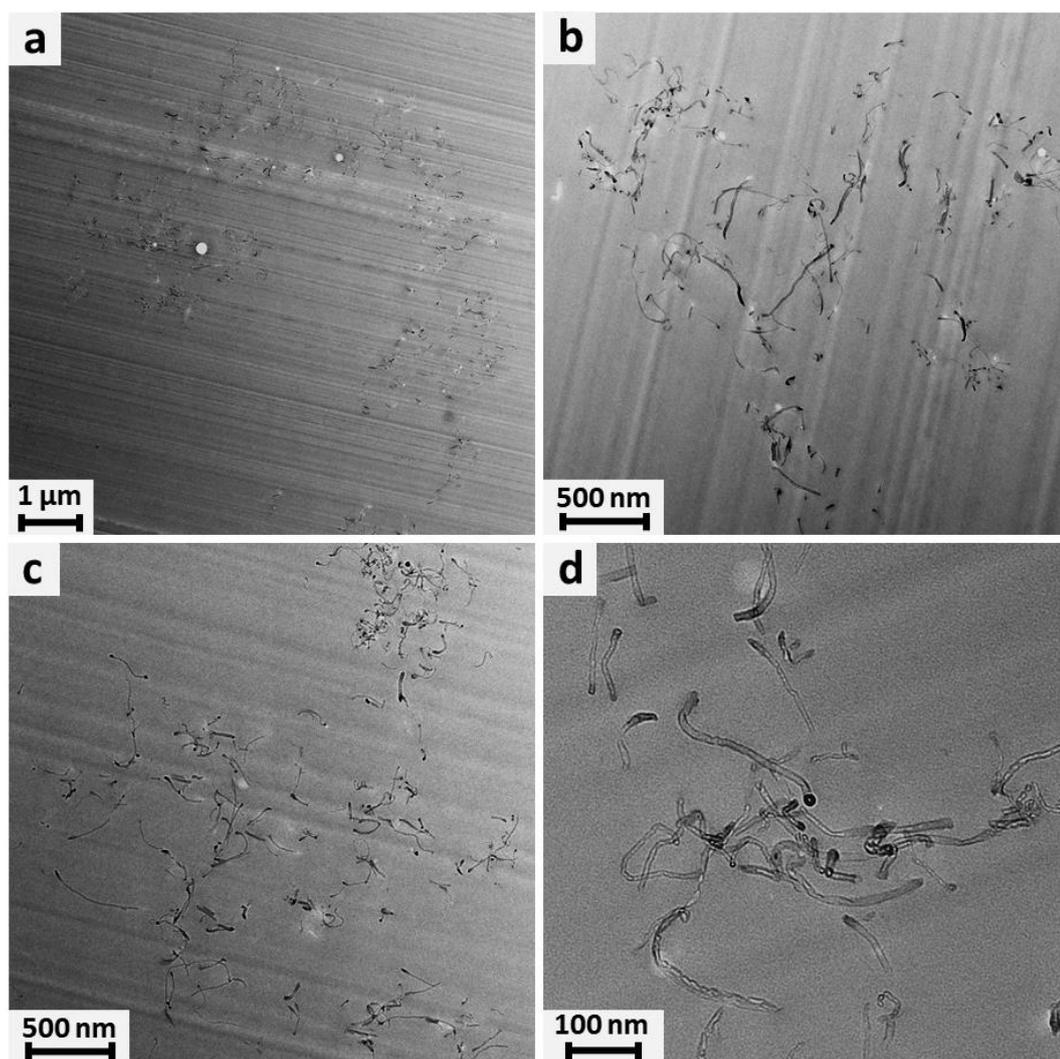


Figura 5.36 Micrografias do nanocompósito E2\_C0,1 obtidas no Microscópio eletrônico de transmissão

A Figura 5.37 apresenta um gráfico da variação da condutividade elétrica em corrente alternada das amostras com nanotubos de carbono e cargas minerais em função da frequência. Pode-se observar que as curvas estão todas muito próximas da curva obtida para a amostra com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, o que pode indicar que as cargas minerais não possuem nenhum efeito benéfico ao nanocompósito. Para a amostra com 1% de sepiolita, a curva está bem abaixo das outras e muito próxima da curva da amostra do epóxi puro, o que demonstra o efeito negativo da sepiolita na condutividade elétrica do nanocompósito. Este efeito negativo não pode ser atribuído à morfologia em nível micrométrico pois, como pode-se observar pela Figura 5.38, a morfologia da composição E2\_C0,1\_S1,0 mostra que há a formação da rede de nanotubos de

carbono, o que implicaria numa condutividade elétrica superior. Dessa forma, a única explicação é que, a sepiolita tende a se localizar nas regiões com nanotubos de carbono e, por ser uma carga isolante, atua como uma barreira para a passagem de elétrons entre os nanotubos. Possivelmente contribui para esse efeito isolante a alta razão de aspecto da sepiolita, uma vez que se espera que uma partícula com grande comprimento contate vários nanotubos simultaneamente, como ilustrado na Figura 5.21.

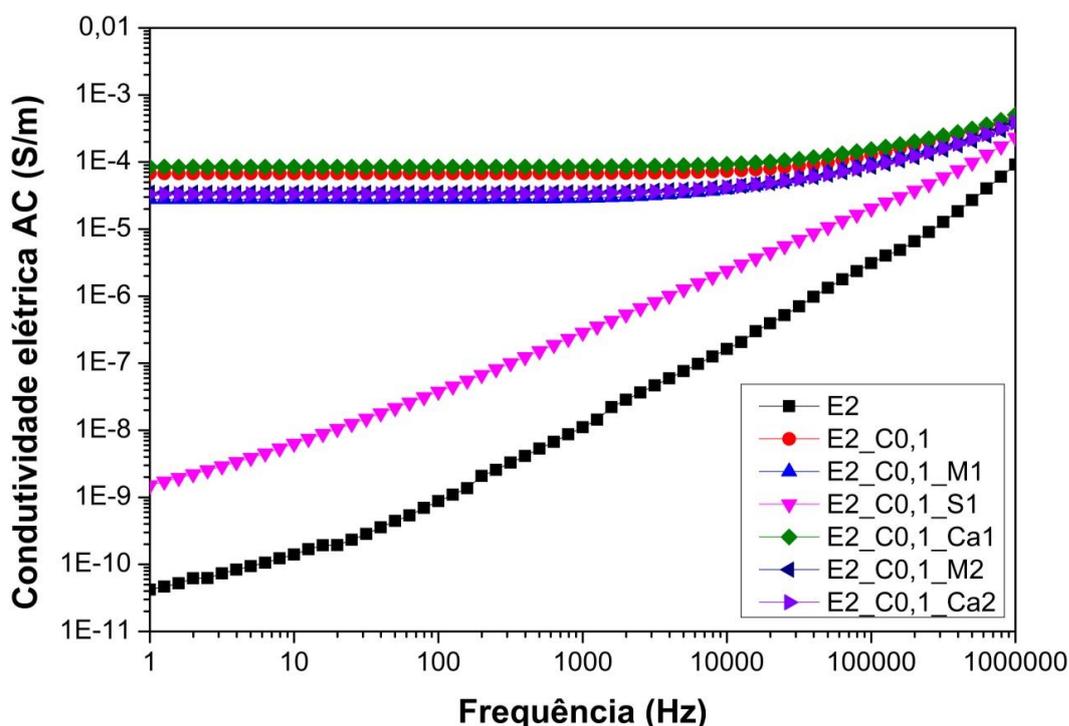


Figura 5.37 Condutividade elétrica em corrente alternada da resina epóxi E2 e dos nanocompósitos de E2/CNT/cargas minerais em função da frequência. E2 representa a resina epóxi de menor viscosidade, a letra C representa os nanotubos de carbono, M a montmorilonita, S a sepiolita, Ca o carbonato de cálcio e o número à direita representa a concentração mássica em porcentagem

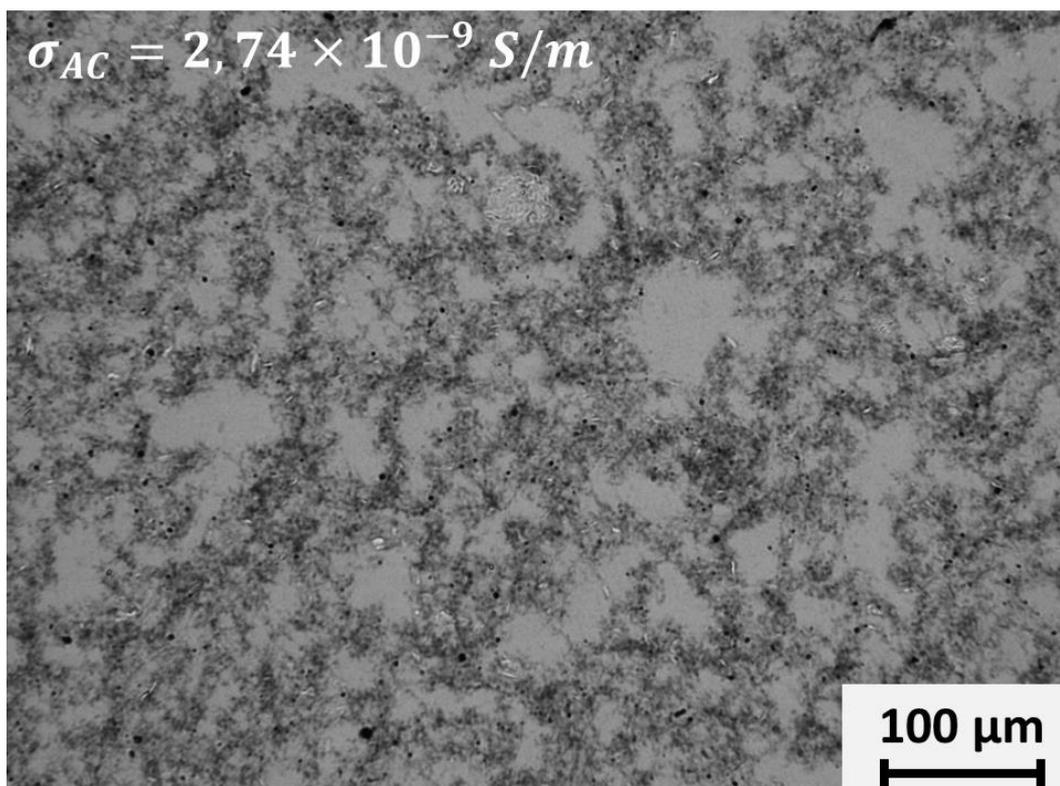


Figura 5.38 Micrografia do nanocompósito de E2\_C0,1\_S1,0 obtida no microscópio óptico de transmissão, com 100x de aumento

A Figura 5.39 apresenta um gráfico com os valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais. Como já observado no gráfico anterior, os valores de condutividade não variam muito com a inserção de cargas minerais. Para as amostras com 0,1% em massa de nanotubos e 2% de carbonato de cálcio ou 1 e 2% de montmorilonita, os valores diminuem quando comparados com o nanocompósito com apenas 0,1% de nanotubos de carbono. No entanto, essa diminuição não é grande, não alcançando uma variação de 1 ordem de grandeza, permanecendo na região entre  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$  S/m. Para a amostra com 1% de carbonato de cálcio, o valor da condutividade é um pouco maior, mas este aumento não é significativo, já que está dentro do erro experimental da amostra com 0,1% de nanotubos. Quando se utilizou um solvente, a diferença nos valores também não foi significativa. Ao se adicionar 1% de montmorilonita, a condutividade diminuiu, mas a diferença também foi menor que uma ordem de grandeza.

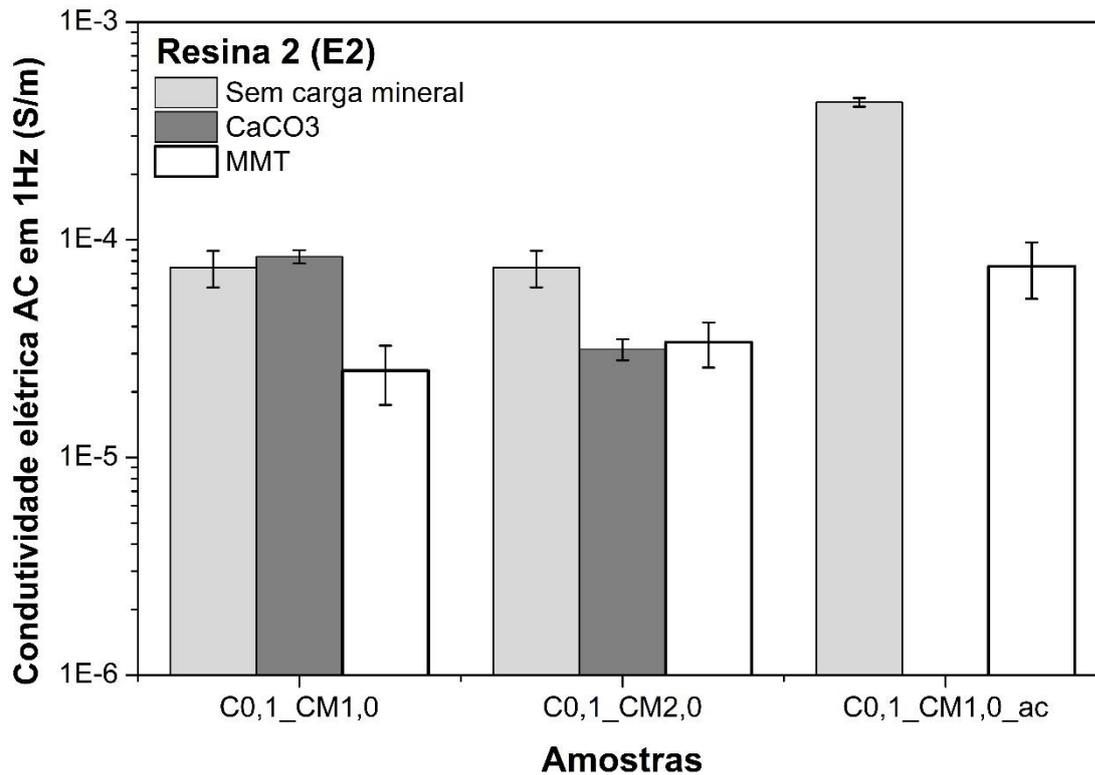


Figura 5.39 Gráfico da condutividade elétrica AC em 1 Hz dos nanocompósitos de E2/CNT com ou sem a inserção de cargas minerais. A primeira barra a esquerda representa as amostras apenas com nanotubos de carbono, a do meio representa as amostras com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio e a da direita representa as amostras com nanotubos e montmorilonita.

A Figura 5.40 apresenta as micrografias dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e montmorilonita obtidas por microscopia óptica de transmissão. Pode-se observar que não há grandes diferenças entre as fotos 5.40.a e 5.40.b, em que há regiões com nanotubos, mas não estão tão aparentes, o que significa que não houve aglomeração tão grande dessas cargas. Isso se reflete nas propriedades elétricas, já que os valores não variam significativamente com a inserção de 1 ou 2% em massa de montmorilonita. Com a utilização de acetona para dispersar as cargas, os nanotubos se aglomeram mais, formando caminhos mais largos de nanotubos. Mesmo com essa diferença na morfologia, a condutividade elétrica também não variou de forma significativa. Ainda com relação aos nanocompósitos com acetona, ao se comparar a micrografia da composição E2\_C0,1\_M1,0\_ac (Figura 5.40.c) com a da composição E2\_C0,1\_ac (Figura

5.35.e), pode-se notar a semelhança de morfologia entre as amostras com acetona, embora a condutividade da composição com MMT seja sensivelmente menor. Esta observação corrobora a hipótese, já apresentada anteriormente para os nanocompósitos com resina E1 com acetona, de que o efeito negativo das partículas de MMT na condutividade elétrica possivelmente se deve à característica isolante destas partículas.

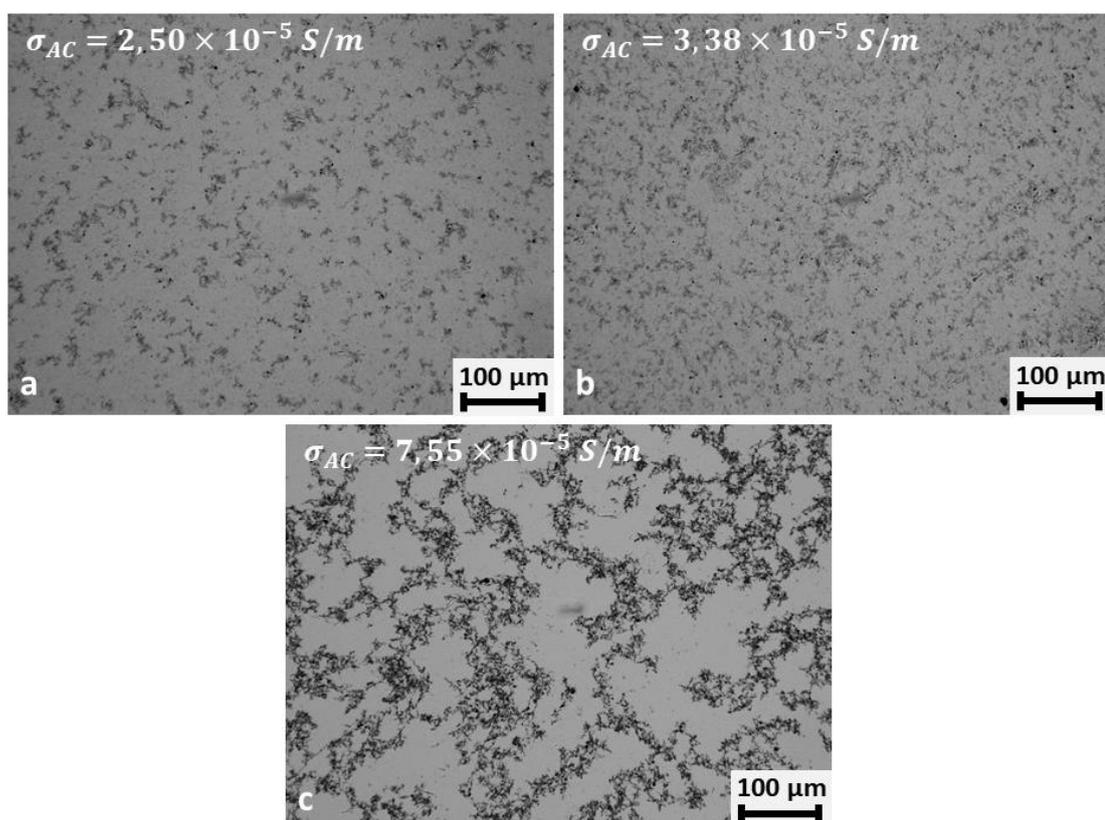


Figura 5.40 Micrografias dos nanocompósitos de E2/CNT/montmorilonita obtidas no microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2\_C0,1\_M1,0, b) E2\_C0,1\_M2,0 e c) E2\_C0,1\_M1,0\_ac

A Figura 5.41 apresenta as micrografias dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e carbonato de cálcio. Assim como os nanocompósitos com montmorilonita, não há uma grande diferença na morfologia apresentada após adicionar 1 ou 2% em massa de carbonato de cálcio. Nesse caso, as duas micrografias apresentam uma morfologia próxima àquelas dos nanocompósitos

com resina E2 sem carga mineral (Figura 5.35) e dos nanocompósitos com resina E1 com dispersão em acetona (Figura 5.29.d). Pode-se concluir que o carbonato de cálcio não afeta muito a viscosidade da resina, o que permite a aglomeração dos nanotubos e a formação da rede condutiva. Entretanto, deve ser enfatizado que apesar da semelhança morfológica a nível micrométrico entre estas composições, a condutividade elétrica é sensivelmente distinta para cada uma destas composições, o que reforça o argumento que esta propriedade não depende somente do estado de aglomeração nesta escala de dimensão.

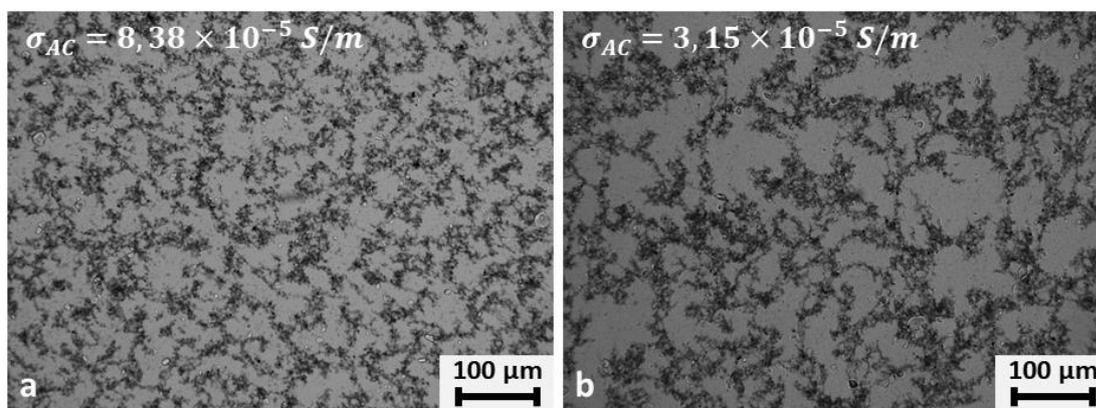


Figura 5.41 Micrografias dos nanocompósitos de E2/CNT/carbonato de cálcio obtidas no microscópio óptico de transmissão, todas com 100x de aumento. a) E2\_C0,1\_Ca1,0 e b) E2\_C0,1\_Ca2,0

Para fornecer uma visão geral dos resultados, a Tabela 5.7 apresenta os valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz para os nanocompósitos produzidos com a resina de menor viscosidade E2.

Tabela 5.7 Valores de condutividade elétrica AC em 1 Hz para os nanocompósitos produzidos com a resina E2

<b>Amostras</b>	<b>Condutividade elétrica AC em 1 Hz (S/m)</b>
E2	$4,21 \times 10^{-11}$
C0,03	$6,85 \times 10^{-11} \pm 3,66 \times 10^{-11}$
C0,05	$9,14 \times 10^{-8} \pm 5,66 \times 10^{-8}$
C0,08	$1,70 \times 10^{-4} \pm 3,06 \times 10^{-5}$
C0,1	$7,48 \times 10^{-5} \pm 1,43 \times 10^{-5}$
C0,15	$8,58 \times 10^{-4} \pm 9,28 \times 10^{-5}$
C0,1_ac	$4,29 \times 10^{-4} \pm 1,95 \times 10^{-5}$
C0,1_Ca1,0	$8,38 \times 10^{-5} \pm 5,92 \times 10^{-6}$
C0,1_Ca2,0	$3,15 \times 10^{-5} \pm 3,50 \times 10^{-6}$
C0,1_M1,0	$2,50 \times 10^{-5} \pm 7,64 \times 10^{-6}$
C0,1_M2,0	$3,38 \times 10^{-5} \pm 7,92 \times 10^{-6}$
C0,1_M1,0_ac	$7,55 \times 10^{-5} \pm 2,18 \times 10^{-5}$
C0,1_S1,0	$2,74 \times 10^{-9} \pm 2,24 \times 10^{-9}$

### 5.3.3 Comparação dos resultados entre os nanocompósitos com resina E1, E1+acetona e E2

A Figura 5.42 apresenta um gráfico comparando os valores de condutividade elétrica em 1 Hz dos nanocompósitos em função da concentração de nanotubos de carbono. Pode-se observar que os nanocompósitos produzidos com a resina de maior viscosidade (E1) possuem os menores valores de condutividade elétrica, enquanto que as amostras produzidas com a mesma resina com dispersão em acetona possuem os maiores valores. Os nanocompósitos produzidos com a resina epóxi E2 possuem valores intermediários aos dois. Estes resultados sugerem que a viscosidade do meio é um fator importante para realizar a desagregação/dispersão inicial dos nanotubos bem como para promover a reaglomeração posterior e assim obter os melhores valores de condutividade elétrica. Como já comentado previamente, ao ser incorporada na resina E1, a

acetona promoveu uma diminuição da viscosidade do meio dispersante E1+acetona, o que possivelmente foi a causa da maior reaglomeração observada. Além disso, o processo de evaporação do solvente possivelmente também contribuiu para a aglomeração dos nanotubos de carbono, uma vez que nesse processo aumentou-se a temperatura para até 50°C.

As micrografias obtidas por MET mostraram que não há grandes diferenças na morfologia na escala nanométrica, já que em todos os nanocompósitos (com resina E1, E1+acetona e E2) apresentam nanotubos desagregados e bem dispersos, com comprimentos menores do que aqueles da amostra comercial. Dessa forma, o que mais influenciou na condutividade foi a morfologia na escala micrométrica, em que se observou a distribuição dos aglomerados de nanotubos de carbono. Para o meio com viscosidade baixa, os nanotubos tem uma tendência maior de formar os aglomerados e ter caminhos preferenciais para a formação da rede condutiva. Assim, os nanocompósitos produzidos com resina E1 de alta viscosidade apresentam morfologia bem distinta daquela apresentada pelos nanocompósitos produzidos com resina E1+acetona e com resina E2, os quais têm menor viscosidade.

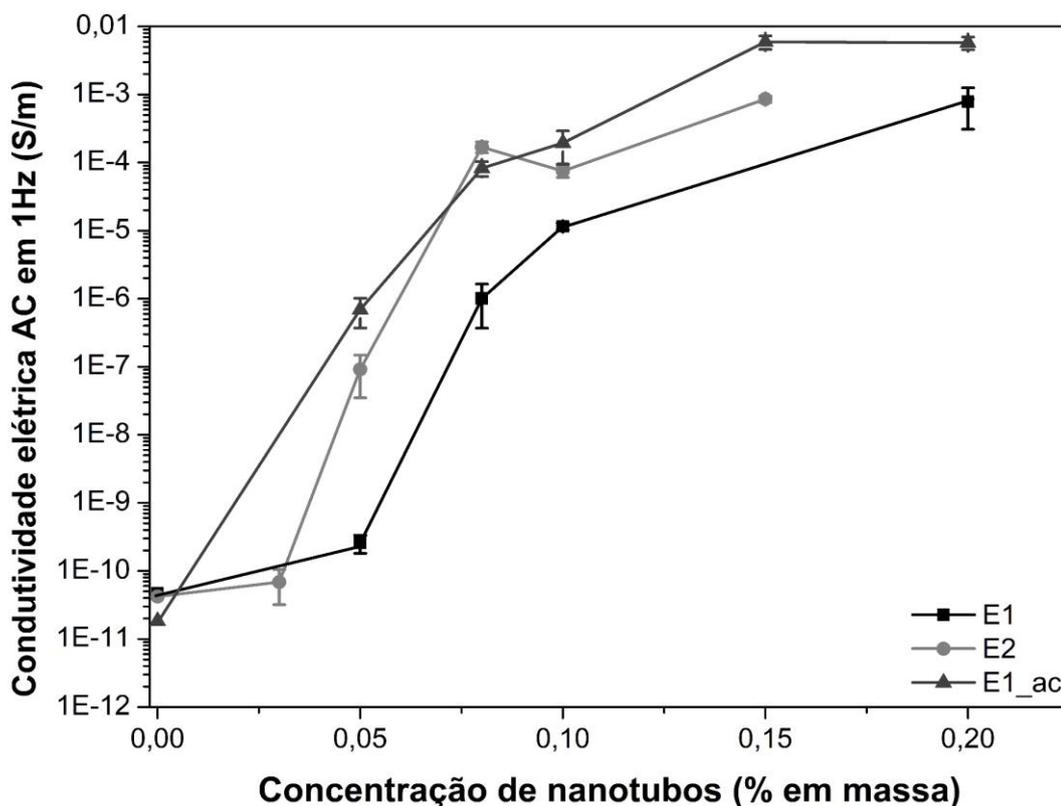


Figura 5.42 Comparação das condutividades elétricas em corrente alternada na frequência de 1Hz das amostras produzidas com as resinas E1 (com e sem solvente) e E2, em função da concentração de nanotubos de carbono.

A Figura 5.43 apresenta um gráfico comparando os valores de condutividade elétrica em 1 Hz dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais produzidos com a resina E1 e E2. Em quase todos os casos, os nanocompósitos produzidos com a resina E2 possuem uma condutividade elétrica maior, com exceção do nanocompósito com 0,1% de nanotubos de carbono e 1% de sepiolita, mas a diferença entre os dois valores não é significativa. Para os nanocompósitos produzidos com E2, a inserção de cargas minerais não teve qualquer efeito benéfico, já que todas as amostras apresentaram valores próximos ou abaixo do valor de condutividade elétrica do nanocompósito E2\_C0,1. No entanto, os valores de condutividade desses nanocompósitos apresentaram uma menor variação quando comparados com os compósitos produzidos com

E1. Com exceção do nanocompósito com sepiolita, todos os outros apresentaram valores entre  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$  S/m, o que se deve provavelmente a uma boa dispersão das cargas minerais nessa resina.

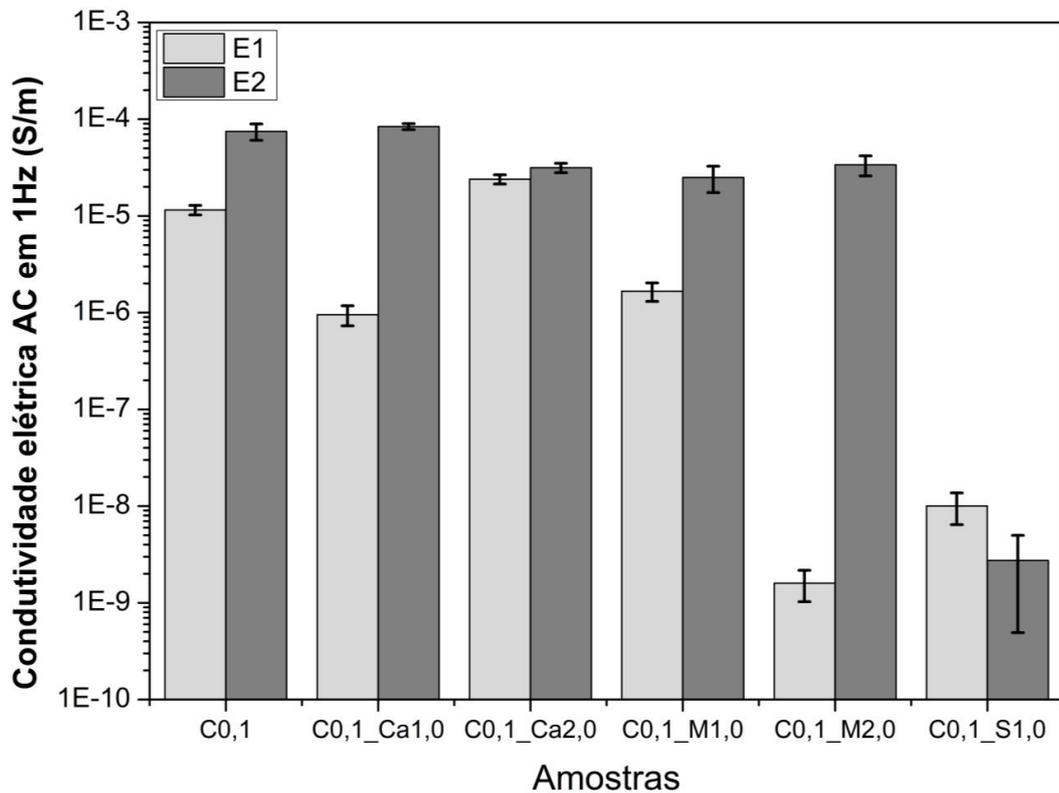


Figura 5.43 Gráfico de comparação das condutividades elétricas AC em 1Hz das amostras com nanotubos de carbono e cargas minerais.

Após analisar todos os resultados, pode-se concluir que a viscosidade do meio durante o processamento influencia a condutividade elétrica do nanocompósito. Um meio menos viscoso, permite a formação de uma morfologia que favorece uma estrutura com nanotubos de carbono que possibilita a passagem dos elétrons através da estrutura.

#### 5.4 Análise da condutividade elétrica DC dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais

As figuras 5.44 a 5.48 apresentam gráficos que comparam os resultados de condutividade AC em 1 Hz, medidos por espectroscopia de impedância, com os de condutividade DC, medidos pelo método de duas pontas. Pela Lei da Universalidade AC [37,56], a condutividade AC para uma frequência tendendo a zero, pode ser considerada como a condutividade DC do material. Assim, para as medidas de condutividade AC, utilizou-se a condutividade para a frequência mais baixa medida, que no projeto foi 1 Hz. Para confirmar se existe validade nessa teoria, fez-se as medidas em condutividade DC para as amostras que possuíam uma condutividade AC maior que  $10^{-7}$  S/m, já que abaixo desse valor, o equipamento não é capaz de medir a resistência elétrica.

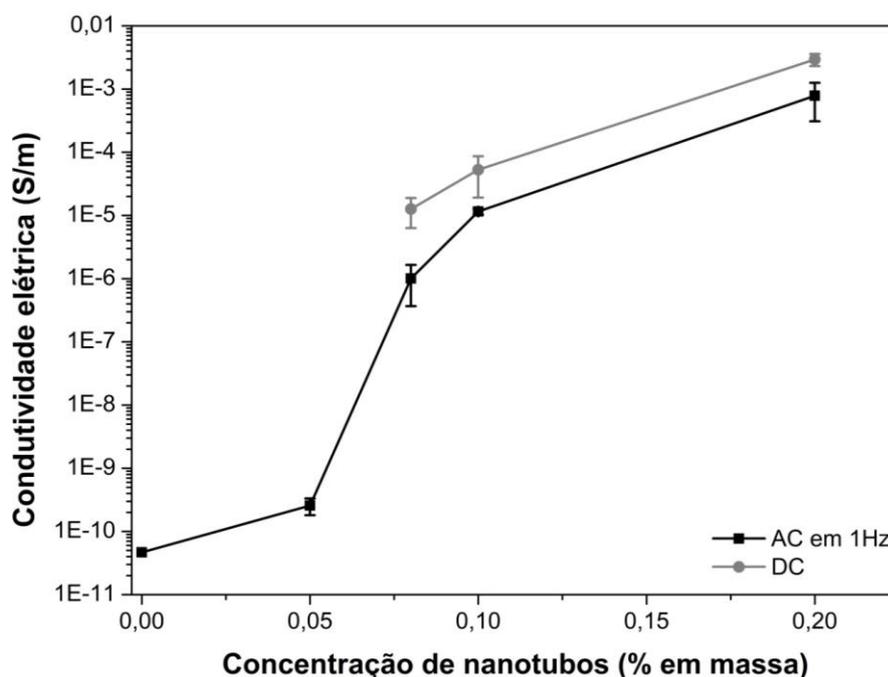


Figura 5.44 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de maior viscosidade (E1).

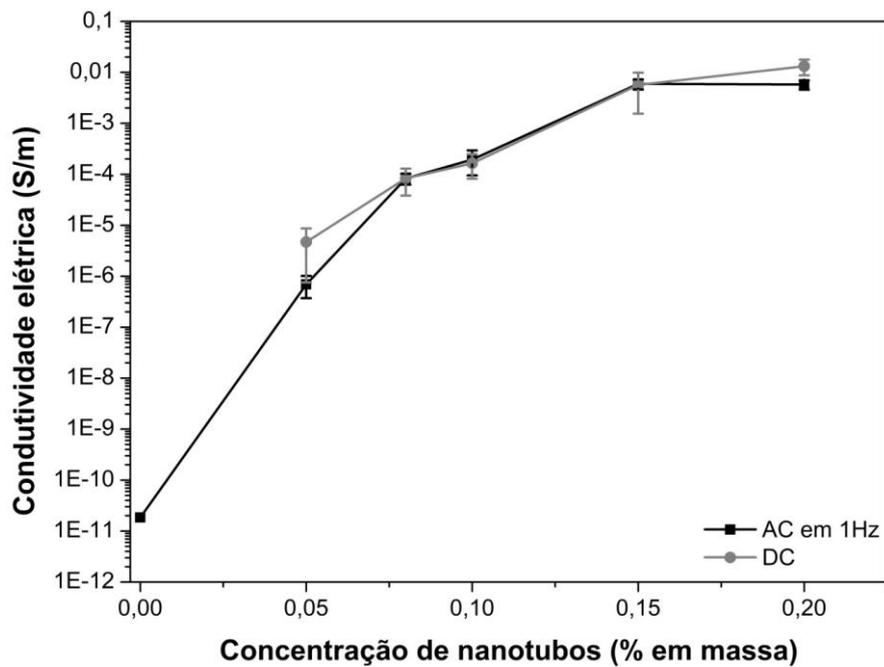


Figura 5.45 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de maior viscosidade (E1) com dispersão dos nanotubos em acetona.

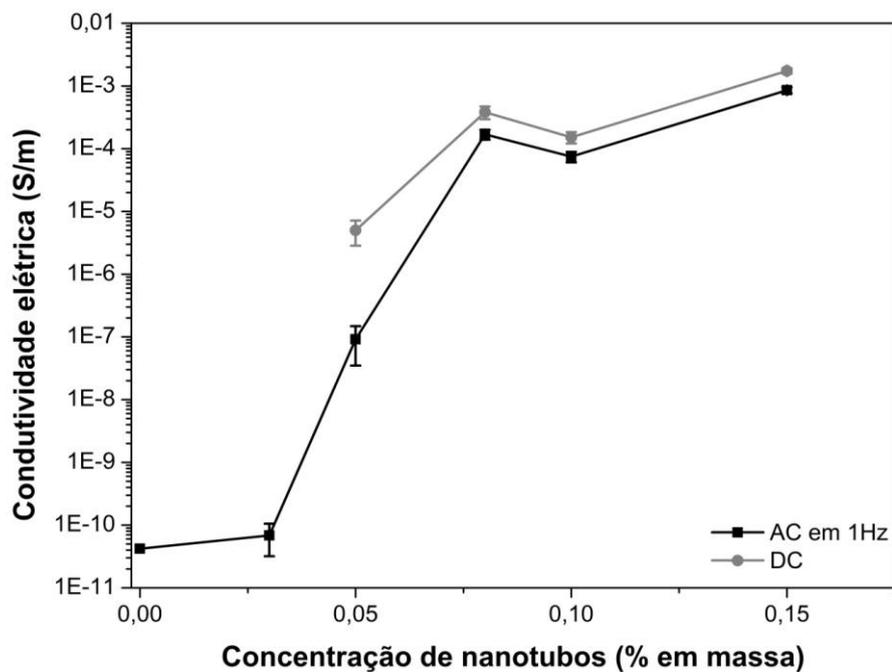


Figura 5.46 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono produzidos com a resina de menor viscosidade (E2).

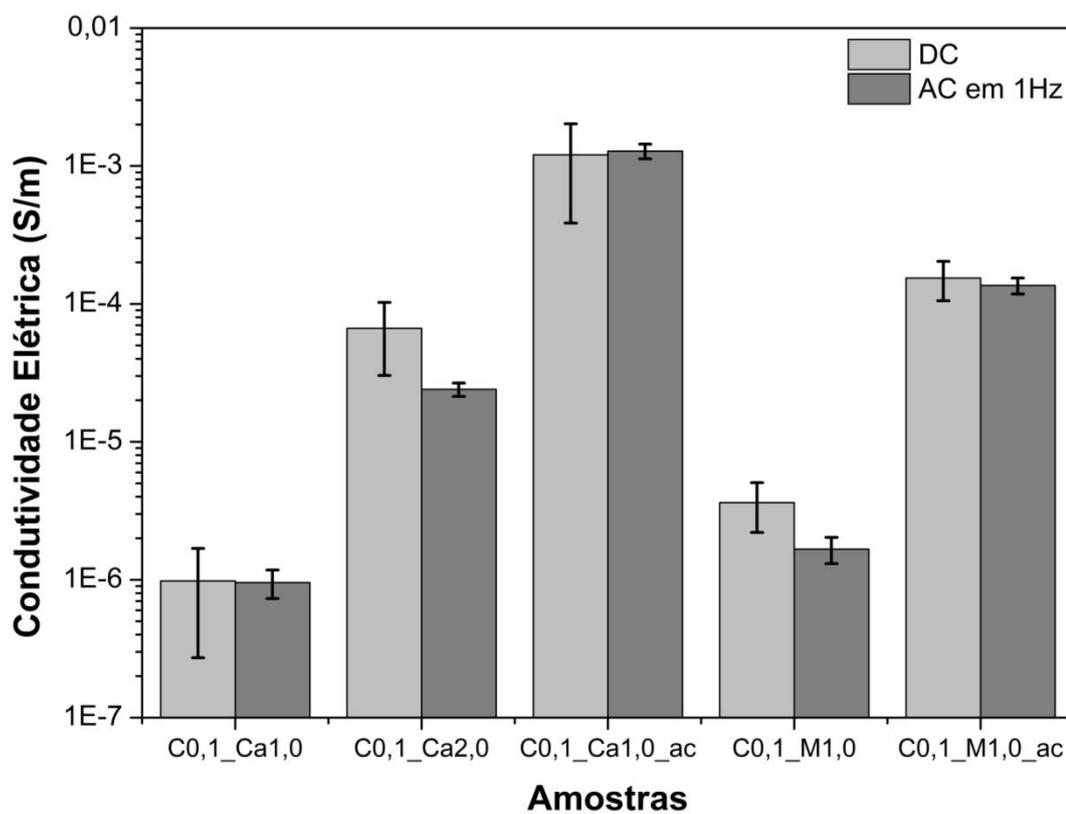


Figura 5.47 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina de maior viscosidade (E1).

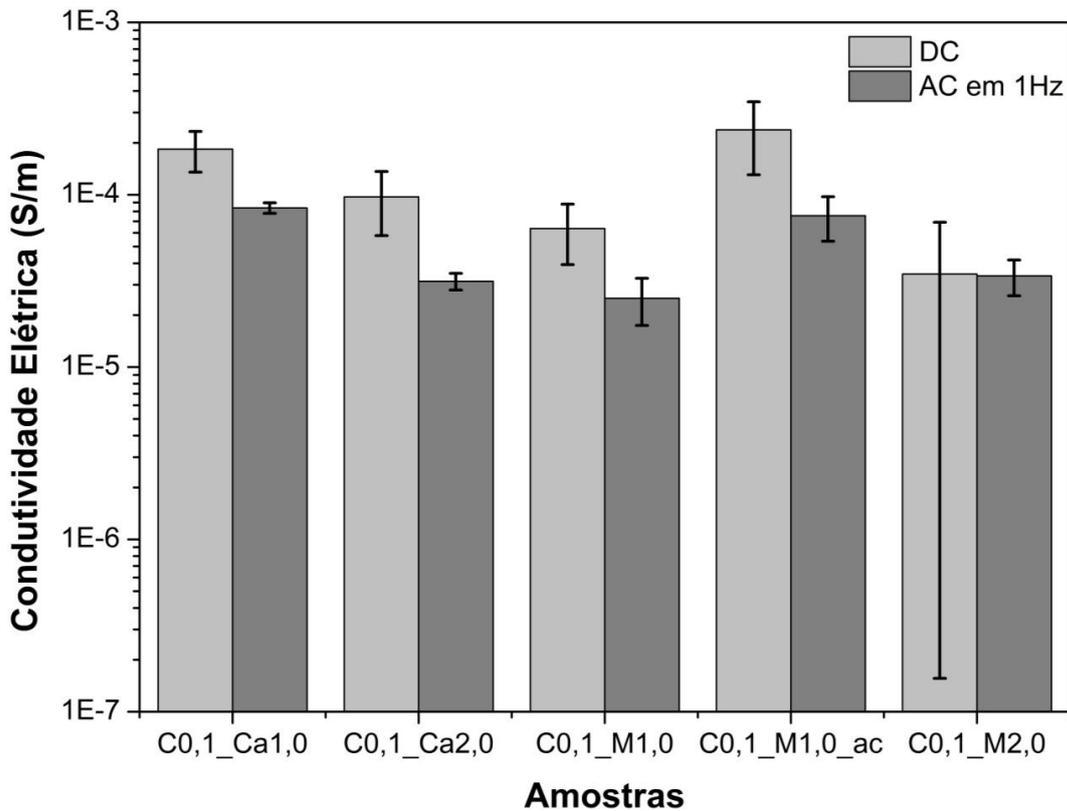


Figura 5.48 Gráfico comparando os valores de condutividade elétrica AC na frequência de 1 Hz e DC dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina de menor viscosidade (E2).

Pode-se observar nos gráficos que todas amostras apresentaram valores de condutividade AC em 1 Hz muito próximos aos de condutividade DC. No geral, a diferença entre as medidas não passou de uma ordem de grandeza, mostrando que existe validade na escolha da frequência. Outro ponto que se pode observar é que os valores de condutividade DC foram sempre maiores que os de condutividade AC.

De acordo com Vavouliotis [56], a diferença nos valores de condutividade em um compósito se devem às diferenças de resposta do material às aplicações de um campo elétrico constante e de um oscilatório. A condutividade DC é determinada pela superação das barreiras energéticas entre os sítios condutivos e a formação de um caminho de percolação contínuo entre os eletrodos, forçando os portadores de carga a migrar grandes distâncias. Por outro lado, quando a frequência é aumentada em corrente alternada, o caminho dos portadores de

carga diminui e a condutividade aumenta, já que um melhor uso dos sítios condutivos é alcançado. As medidas de condutividade AC permitem a eliminação e/ou redução de alguma resistência de contato entre o eletrodo e a amostra, ou entre nanotubos. No entanto, o que se observa é que a condutividade DC é maior que a AC, de modo que essa diferença não pode ser atribuída a efeito de frequência de campo elétrico. Outros fatores podem ter contribuído para essa diferença, como a qualidade do recobrimento (a prata utilizada, o processo de recobrimento, espessura, etc) ou dos eletrodos utilizados (contato efetivo dos eletrodos com a amostra, defeitos na superfície, etc.). Deve ser observado que, no caso das análises de condutividade DC, devido ao padrão de campo elétrico (fluxo de corrente) entre os eletrodos depositados em uma mesma superfície (geometria planar), grande parte da corrente (aprox. 70%) se concentra em uma profundidade igual à distância entre os eletrodos (500  $\mu\text{m}$ ) [62], de modo que a condutividade em modo DC tem significativa influência da camada superficial do compósito, ao contrário da condutividade AC, que é mais representativa do volume do material.

A Tabela 5.8 apresenta os valores de condutividade AC em 1 Hz e de condutividade DC dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.

Tabela 5.8 Valores de condutividade AC em 1 Hz e DC para os nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.

<b>Amostras</b>	<b>Condutividade AC em 1Hz (S/m)</b>	<b>Condutividade DC (S/m)</b>
<b>E1</b>		
C0,08	$1,01 \times 10^{-6} \pm 6,38 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-5} \pm 6,30 \times 10^{-6}$
C0,1	$1,15 \times 10^{-5} \pm 1,30 \times 10^{-6}$	$5,27 \times 10^{-5} \pm 3,36 \times 10^{-5}$
C0,2	$7,83 \times 10^{-4} \pm 4,74 \times 10^{-4}$	$2,94 \times 10^{-3} \pm 6,42 \times 10^{-4}$
C0,05_ac	$6,92 \times 10^{-7} \pm 3,22 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-6} \pm 3,94 \times 10^{-6}$
C0,08_ac	$8,28 \times 10^{-5} \pm 2,02 \times 10^{-5}$	$8,34 \times 10^{-5} \pm 4,54 \times 10^{-5}$
C0,1_ac	$1,94 \times 10^{-4} \pm 9,88 \times 10^{-5}$	$1,64 \times 10^{-4} \pm 8,27 \times 10^{-5}$
C0,15_ac	$5,93 \times 10^{-3} \pm 1,34 \times 10^{-3}$	$5,67 \times 10^{-3} \pm 4,13 \times 10^{-3}$
C0,2_ac	$5,76 \times 10^{-3} \pm 1,21 \times 10^{-3}$	$1,32 \times 10^{-2} \pm 4,46 \times 10^{-3}$
C0,1_Ca1,0	$9,52 \times 10^{-7} \pm 2,23 \times 10^{-7}$	$9,79 \times 10^{-7} \pm 7,07 \times 10^{-7}$
C0,1_Ca2,0	$2,40 \times 10^{-5} \pm 2,64 \times 10^{-6}$	$6,64 \times 10^{-5} \pm 3,61 \times 10^{-5}$
C0,1_Ca1,0_ac	$1,28 \times 10^{-3} \pm 1,56 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-3} \pm 8,18 \times 10^{-4}$
C0,1_M1,0	$1,67 \times 10^{-6} \pm 3,61 \times 10^{-7}$	$3,63 \times 10^{-6} \pm 1,42 \times 10^{-6}$
C0,1_M1,0_ac	$1,35 \times 10^{-4} \pm 1,82 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-4} \pm 4,89 \times 10^{-5}$
<b>E2</b>		
C0,05	$9,14 \times 10^{-8} \pm 5,66 \times 10^{-8}$	$5,00 \times 10^{-6} \pm 2,15 \times 10^{-6}$
C0,08	$1,70 \times 10^{-4} \pm 3,06 \times 10^{-5}$	$3,82 \times 10^{-4} \pm 8,70 \times 10^{-5}$
C0,1	$7,48 \times 10^{-5} \pm 1,43 \times 10^{-5}$	$1,52 \times 10^{-4} \pm 3,11 \times 10^{-5}$
C0,15	$8,58 \times 10^{-4} \pm 9,28 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-3} \pm 1,71 \times 10^{-4}$
C0,1_ac	$4,29 \times 10^{-4} \pm 1,95 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-3} \pm 1,13 \times 10^{-4}$
C0,1_Ca1,0	$8,38 \times 10^{-5} \pm 5,92 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-4} \pm 4,88 \times 10^{-5}$
C0,1_Ca2,0	$3,15 \times 10^{-5} \pm 3,50 \times 10^{-6}$	$9,70 \times 10^{-5} \pm 3,92 \times 10^{-5}$
C0,1_M1,0	$2,50 \times 10^{-5} \pm 7,64 \times 10^{-6}$	$6,36 \times 10^{-5} \pm 2,44 \times 10^{-5}$
C0,1_M1,0_ac	$7,55 \times 10^{-5} \pm 2,18 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-4} \pm 1,08 \times 10^{-4}$
C0,1_M2,0	$3,38 \times 10^{-5} \pm 7,92 \times 10^{-6}$	$3,47 \times 10^{-5} \pm 3,45 \times 10^{-5}$

## 5.5 Análise dinâmico-mecânica dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais

A análise dinâmico-mecânica foi utilizada para avaliar se os nanotubos de carbono, as cargas minerais e processamento influenciam de alguma forma as propriedades mecânicas ( $E'$ ) e térmicas ( $T_g$ ) das amostras produzidas. Devido à geometria dos corpos de prova (35 x 12.5 x 2.7 mm), optou-se por utilizar o modo de flexão em três pontos (*Dual cantilever*), já que nessa análise, o resultado obtido de módulo de armazenamento é próximo do valor do módulo de flexão que seria obtido em um ensaio mecânico convencional [63], sendo possível assim obter um valor numérico de referência para a propriedade mecânica do material. A Figura 5.49 apresenta a curva de módulo de armazenamento e  $\tan(\delta)$  da resina epóxi 1, demonstrando como os valores de módulo de armazenamento a 23°C e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foram obtidos.

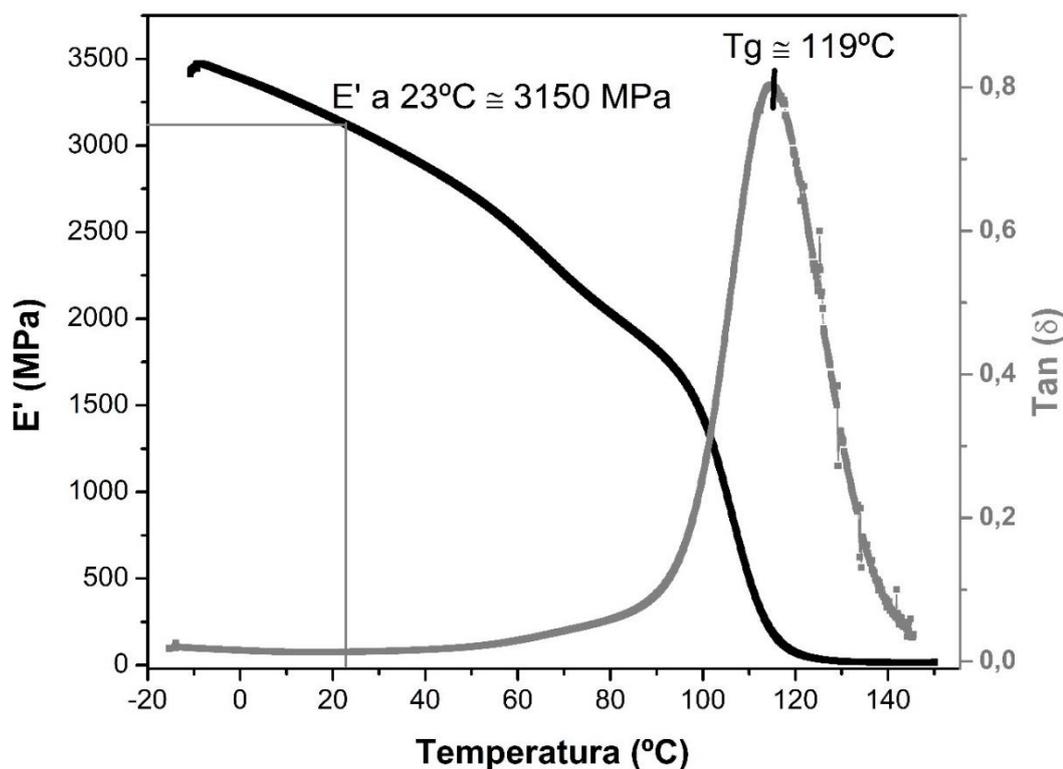


Figura 5.49 Curvas de módulo de armazenamento e  $\tan(\delta)$  versus temperatura da resina epóxi 1 (E1).

A Figura 5.50 apresenta o gráfico com os valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos de E1/nanotubos de carbono e a Figura 5.51 apresenta um gráfico com os valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos de E1/nanotubos de carbono.

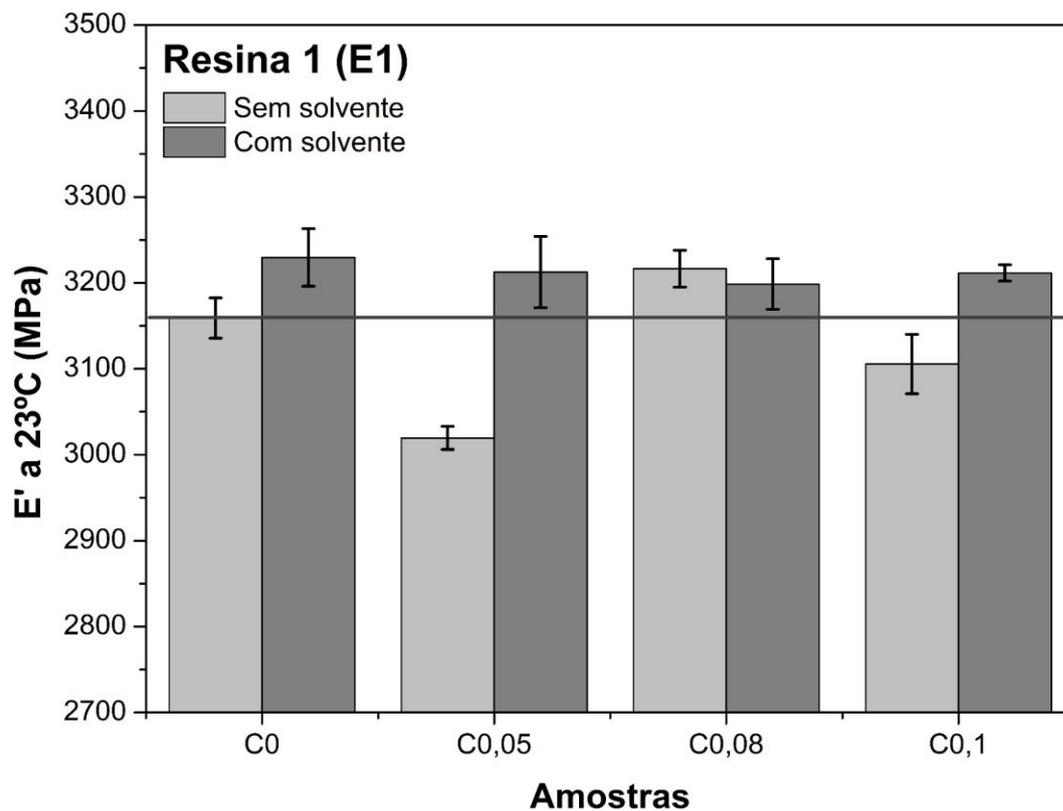


Figura 5.50 Gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono, produzidos com a resina E1

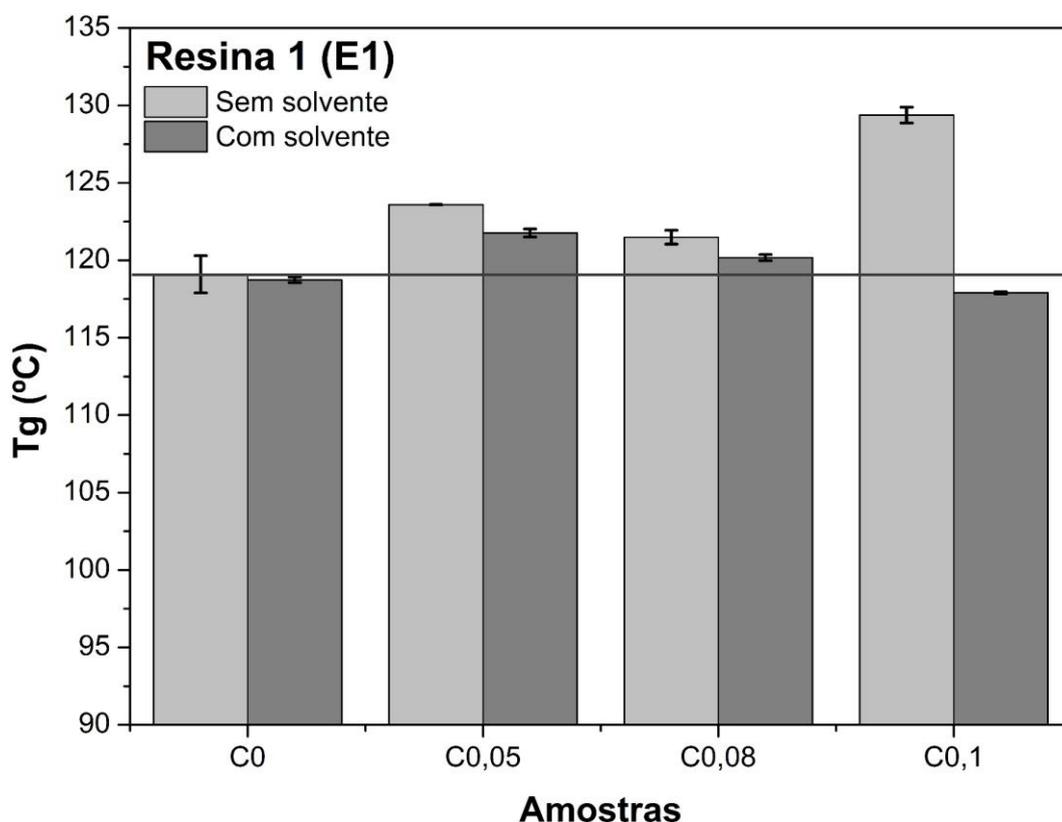


Figura 5.51 Gráfico de temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono, produzidos com a resina E1

O gráfico do módulo de armazenamento mostra que não existe uma correlação clara desse parâmetro com a concentração de nanotubos de carbono. Nas amostras com dispersão direta na resina epóxi, o valor diminui ao se adicionar 0,05% em massa de nanotubos de carbono, aumenta com 0,08% e diminui novamente com 0,1%. Já para as amostras em que se utilizou a acetona no processo de dispersão, os valores ficaram muito próximos entre si, variando em torno de 3200 MPa, mas também não apresentando alguma tendência com a concentração de nanotubos. Ao se relacionar com a morfologia apresentada, não seria de se esperar que houvesse um aumento nas propriedades mecânicas, como no módulo de armazenamento. A aglomeração presente que favorece a percolação elétrica, não auxilia como reforço. Somando ainda o fato de existir uma fraca interação entre os nanotubos e a matriz polimérica, por não haver qualquer tratamento superficial, a tendência seria manter ou diminuir um pouco o módulo. Ainda assim, tivemos um resultado acima da referência, o que pode

ser considerado algo positivo. Outro ponto é quanto a fração volumétrica baixa, que é capaz de formar caminhos condutivos, mas não o suficiente para aumentar a rigidez do sistema [64].

Já para o caso das temperaturas de transição vítrea, pode-se observar que ao se adicionar 0,05% em massa de nanotubos de carbono, a Tg aumenta alguns graus para ambos os nanocompósitos (com e sem solvente), mas diminui ao se adicionar 0,08 e 0,1, com exceção da amostra E1\_C0,1, em que a Tg aumenta de forma significativa, não seguindo a tendência vista na amostra em que se utilizou acetona. Isso pode ser resultado de um processo de cura diferente, que pode ter ocasionado uma maior porcentagem de reticulação do epóxi no nanocompósito final e, conseqüentemente, uma maior temperatura de transição vítrea.

Outro ponto a se perceber, é que as amostras em que se utilizou acetona possuem sempre uma transição vítrea menor que as amostras com dispersão direta na resina. Isso pode ser um efeito da inserção de moléculas residuais de acetona, que podem agir como um plastificante da matriz de epóxi, diminuindo a interação entre as macromoléculas e a energia necessária para que ocorra a movimentação macromolecular. Também pode-se perceber que a transição vítrea não tem relação com o módulo de armazenamento, já que uma propriedade não acompanha a tendência da outra.

Alguns estudos tentam explicar os efeitos de nanocargas na Tg de compósitos de epóxi. Putz e colaboradores [65] propuseram que existem dois mecanismos que podem afetar a Tg: a primeira é pela formação de uma interfase entre os nanotubos e a matriz polimérica, que pode tanto aumentar como diminuir a Tg, dependendo do tipo interação existente; e a segunda é que os nanotubos podem romper a rede de ligações cruzadas do sistema, reduzindo a densidade de ligações cruzadas, diminuindo assim o valor da Tg. Quanto maior o volume da interfase, maior é o impacto na mobilidade das cadeias do epóxi nas propriedades mecânicas do nanocompósito.

Prolongo [66] propôs outros fatores para a diminuição da temperatura de transição vítrea: 1-absorção de moléculas do meio para o interior do nanotubo, alterando a estequiometria correta entre os monômeros de epóxi e do agente de

cura; 2-formação de aglomerados e vazios, que agem como defeitos, facilitando a movimentação das moléculas; 3-nanotubos funcionalizados podem reagir com os anéis do epóxi, induzindo a uma perda da estequiometria, diminuindo o grau de cura.

Cividanes [67] observou nos trabalhos pesquisados que existem resultados controversos quanto ao efeito dos nanotubos no processo de cura, que consequentemente afeta a temperatura de transição vítrea e as propriedades mecânicas. As explicações envolvem um aumento da condutividade térmica (ótima condutividade dos nanotubos), aumento da viscosidade, efeito catalisador dos grupos funcionais, etc. Embora ocorra essas variações, a dispersão dos nanotubos e a viscosidade do meio parecem ser os responsáveis por mudanças no comportamento da cura. Ao se adicionar os nanotubos, características como a razão de aspecto, pureza, quantidade e modo de dispersão, podem influenciar na qualidade da dispersão e a viscosidade do meio, podendo determinar a cinética e a termodinâmica da reação de cura.

No entanto, muitos dos trabalhos citados utilizam uma quantidade de 0,5% em massa de nanotubos de carbono, uma concentração alta em comparação com as concentrações do trabalho atual. Backes [6] observou que pequenas concentrações de nanotubos, semelhantes às utilizadas no trabalho, não influenciam de forma efetiva a cura da epóxi. Assim, se houve algum efeito da cura nas propriedades observadas, provavelmente foi por alguma variação no processo e não por conta da adição dos nanotubos.

As figuras 5.52 e 5.53 apresentam gráficos do módulo de armazenamento e da temperatura de transição vítrea, respectivamente, dos nanocompósitos de E1/nanotubos de carbono/cargas minerais. No gráfico de módulo de armazenamento observa-se que a adição de montmorilonita aumentou o valor do módulo em relação à resina pura e em relação à composição E1\_C0,1 nos três casos apresentados (1%, 2% e 1% com acetona), o que pode ter ocorrido devido à alta razão de aspecto desta carga mineral, bem como à sua alta rigidez, da ordem de 170 GPa [68], dois fatores importantes para o reforço mecânico de um polímero. Mesmo com a baixa interação com a resina e pobre dispersão apresentada nas micrografias, é um resultado positivo para a propriedade mecânica do

nanocompósito. Além disso, a argila evitou que os nanotubos se aglomerassem, sendo ainda mais um fator a considerar para a melhoria na eficiência de reforço. Já para a composição com carbonato de cálcio, na concentração de 1% em massa houve um aumento do módulo em relação à composição E1\_C0,1, mas este módulo apenas ficou na faixa daquele da resina sem nanotubos de carbono. Nas composições contendo 2% de  $\text{CaCO}_3$  e 1% de  $\text{CaCO}_3$  com acetona, os valores desta propriedade ficaram abaixo da referência (composição E1\_C0,1). Por possuir uma razão de aspecto baixa bem como um módulo não muito alto para uma carga de reforço (em torno de 76 GPa [69]) a eficiência desta carga mineral em reforçar o nanocompósito não é grande. A sepiolita também não apresentou eficiência em melhorar o módulo do nanocompósito em relação ao módulo da composição com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, embora seja difícil de comparar sua eficiência relativa ao  $\text{CaCO}_3$  devido ao grau de incerteza do módulo (alto desvio padrão). Mesmo apresentando alta razão de aspecto, estas nanopartículas não promoveram aumento de módulo do nanocompósito possivelmente devido ao seu baixo grau de dispersão na matriz de epóxi, o que indica um baixo grau de interação polímero-partícula. Entretanto, mesmo na pior situação, o máximo decréscimo de módulo de nanocompósito observado foi ao redor de somente 3% em relação ao nanocompósito sem carga mineral, uma diminuição pouco significativa. No caso da composição com 2% de  $\text{CaCO}_3$ , este leve decréscimo no valor da propriedade mecânica é mais que compensado pelo aumento de aproximadamente 2X na condutividade elétrica em relação à composição sem a nanocarga.

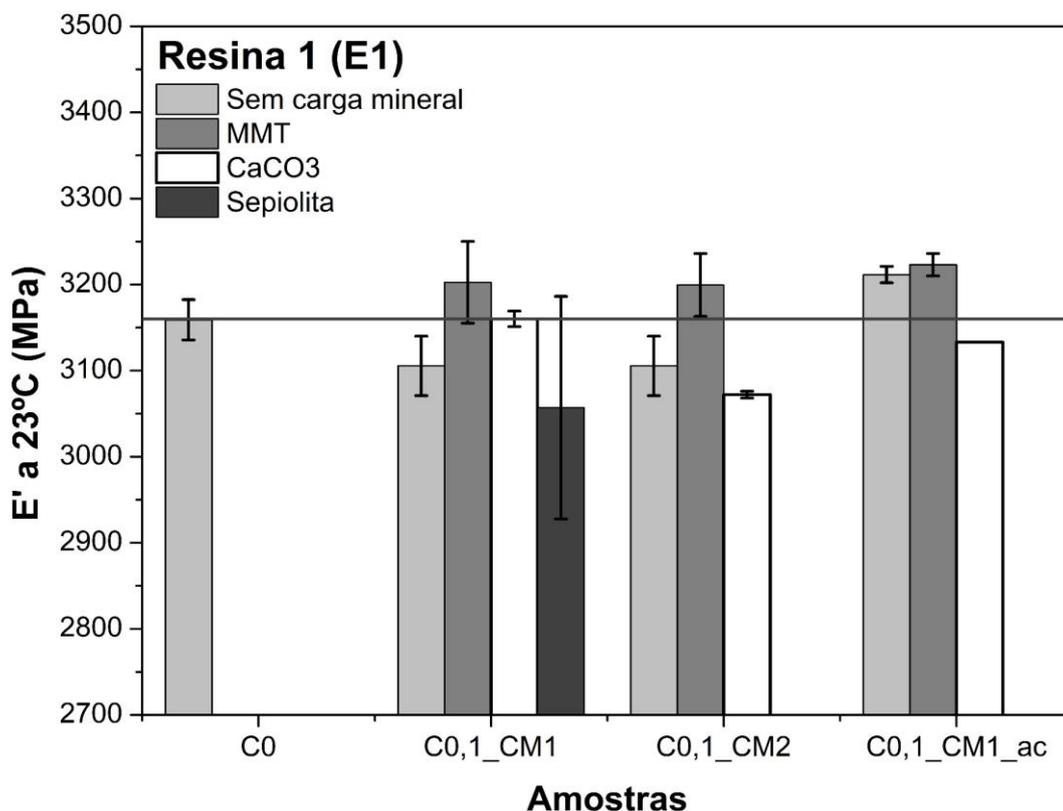


Figura 5.52 Gráfico de módulo de armazenamento ( $E'$ ) a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E1

Com relação à  $T_g$ , os nanocompósitos contendo as cargas minerais e preparados sem acetona apresentaram menores valores de  $T_g$  em relação à composição C\_0,1, mas maiores valores em relação à resina pura. As composições preparadas com acetona por outro lado apresentaram maiores valores de  $T_g$  mesmo em relação à composição com 0,1% de nanotubos de carbono preparada na mesma condição. Assim, a  $T_g$  para quaisquer nanocompósitos com carga mineral, é maior ou igual àquela do epóxi puro, sugerindo que mesmo com a baixa interação com a matriz, as cargas se tornam obstáculos para a movimentação das cadeias poliméricas, o que deve causar o aumento na temperatura de transição vítrea. O nanocompósito com carbonato de cálcio apresentou os melhores resultados, provavelmente por ter tido a melhor dispersão entre os três, proporcionando mais regiões em que há um impedimento do movimento das cadeias.

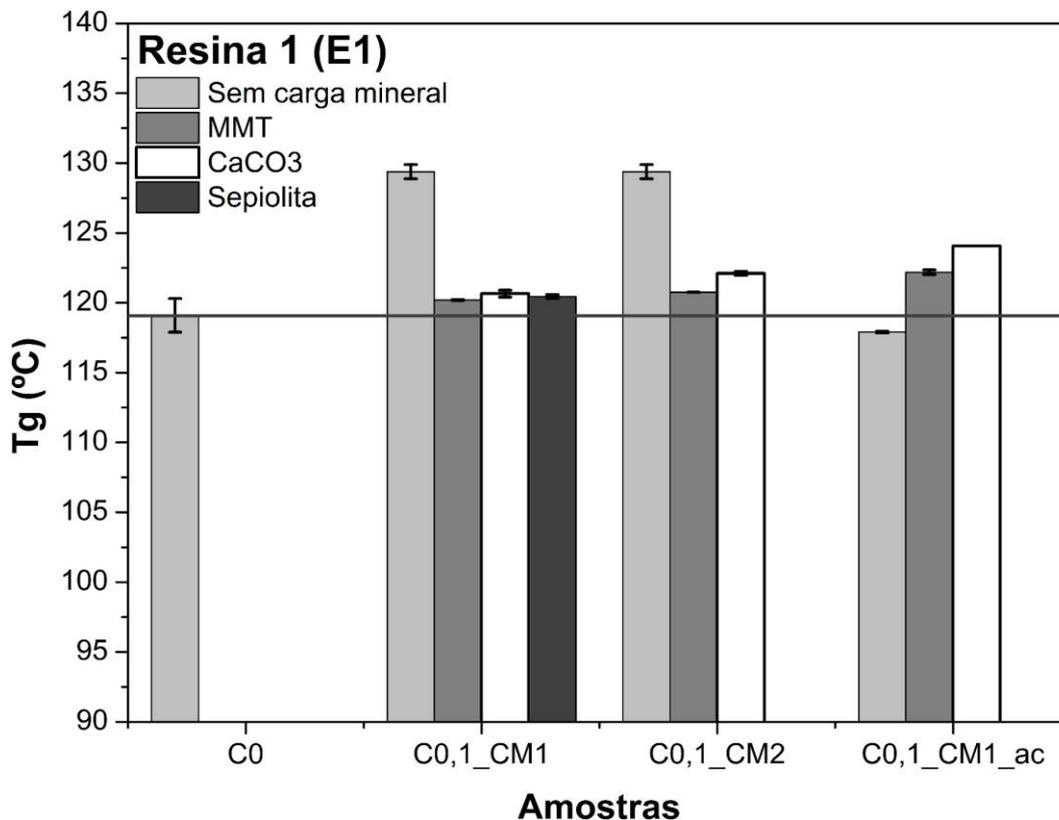


Figura 5.53 Gráfico de temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E1

As figuras 5.54 e 5.55 apresentam os gráficos do módulo de armazenamento e da temperatura de transição vítrea, respectivamente, dos nanocompósitos de resina E2/nanotubos de carbono/cargas minerais. De modo geral, o comportamento apresentado por esses nanocompósitos foi parecido com aqueles com a resina E1. A composição com 0,1% de nanotubos de carbono sem carga mineral apresentou valores de módulo e Tg próximos aos do epóxi puro, sem grandes alterações e a adição de cargas minerais manteve ou aumentou o valor do módulo e da temperatura de transição vítrea em comparação com os valores da resina pura.

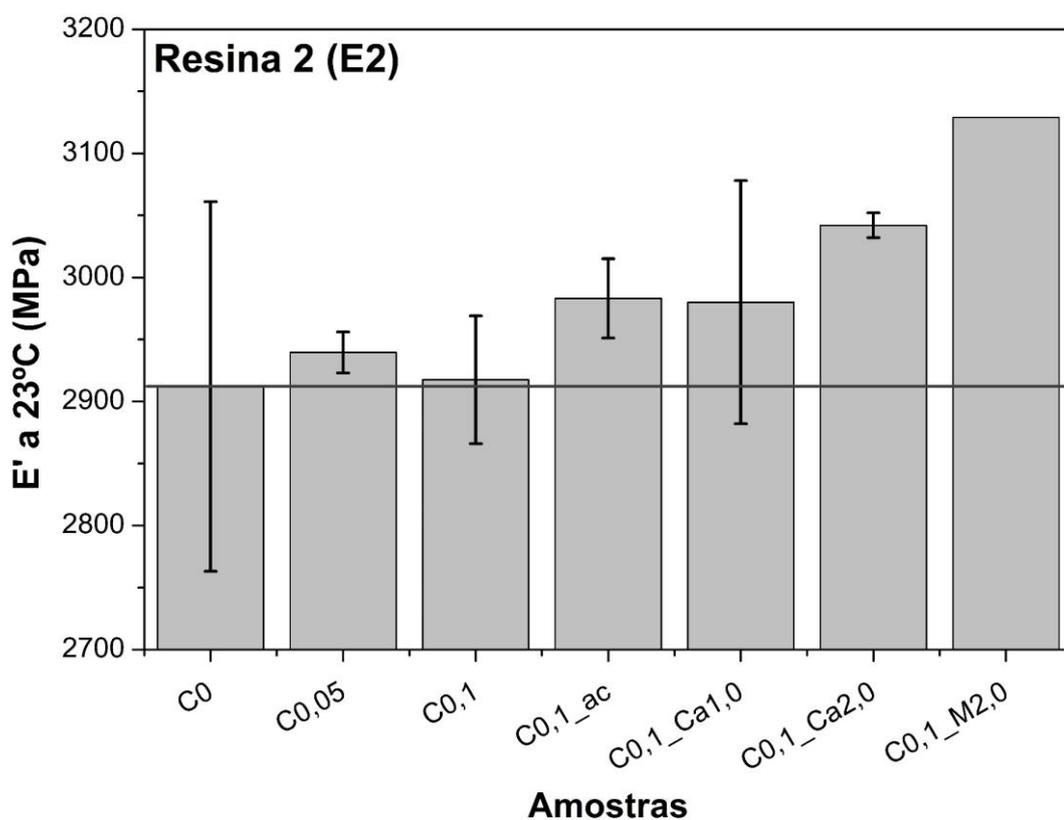


Figura 5.54 Gráfico de módulo de armazenamento (E') a 23°C dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E2

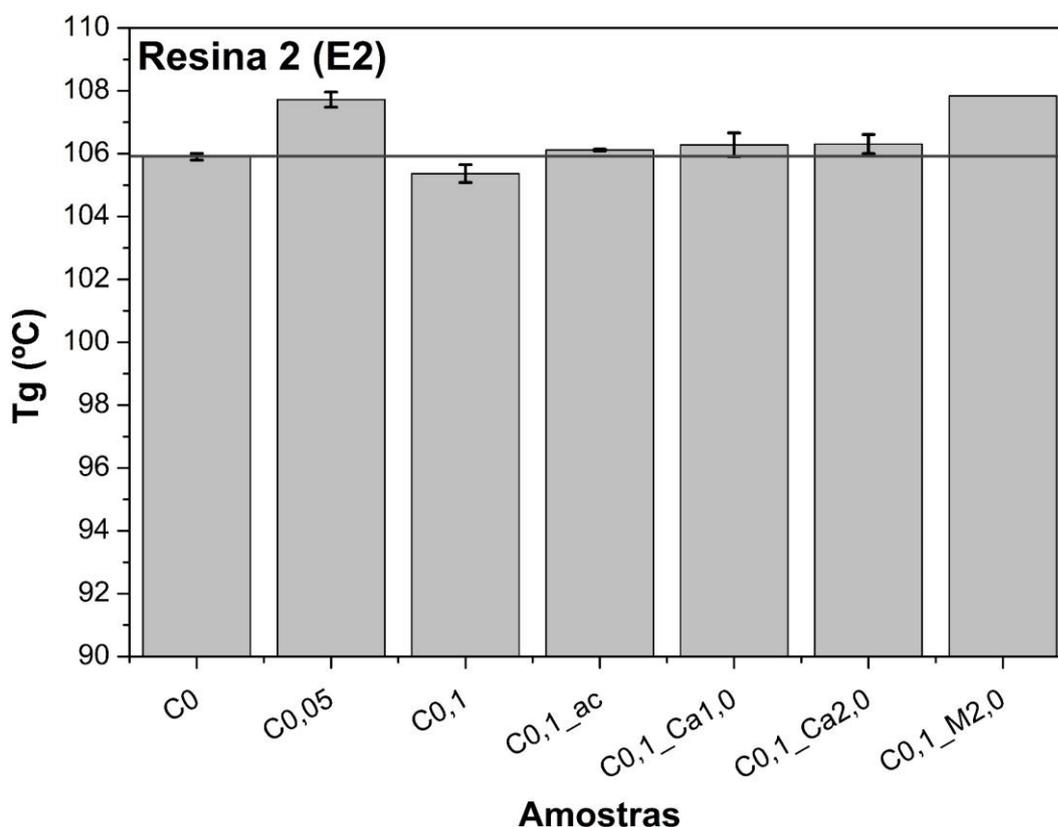


Figura 5.55 Gráfico de temperatura de transição vítrea (Tg) dos nanocompósitos com nanotubos de carbono e cargas minerais, produzidos com a resina E2

A Tabela 5.9 apresenta os valores de módulos de armazenamento a 23°C e das temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos produzidos. Mesmo com a variação dos resultados com a adição de nanotubos e de cargas minerais, vale salientar que as diferenças não são significativas. Nos nanocompósitos produzidos com a resina E1, o maior módulo de armazenamento (3223 MPa da amostra E1\_C0,1\_M1,0\_ac) teve um aumento de 2% em relação ao módulo do epóxi puro (3159 MPa). No caso da resina E2, a amostra E2\_C0,1\_M2,0 (3129 MPa) teve um aumento de 7% em relação ao epóxi puro (2912 MPa). Esta eficiência levemente superior das cargas minerais em aumentar o módulo da resina E2 possivelmente se deve ao menor módulo dessa resina em comparação com a resina E1, uma vez que quanto maior a diferença entre os módulos da carga e da matriz em um compósito maior incremento do módulo final [70]. Mesmo com essa pequena diferença nos valores de módulo de armazenamento, o resultado

se mostra positivo considerando as morfologias apresentadas pelos nanocompósitos e os materiais utilizados. Quando os resultados foram inferiores, os valores foram ligeiramente abaixo da referência, mostrando que mesmo com as condições desfavoráveis, o nanocompósito manteve essa propriedade.

Já no caso da Tg, essa diferença é um pouco mais significativa, mesmo que em poucos casos. Excluindo o caso de E1\_C0,1 que aumentou 10°C, a amostra E1\_C0,1\_Ca1,0\_ac apresentou um valor 5°C maior que o do epóxi puro. Já para os nanocompósitos de E2, essa diferença não passou de 2°C.

Tabela 5.9 Valores de módulo de armazenamento e temperatura de transição vítrea dos nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais.

<b>Amostras</b>	<b>E' a 23°C (MPa)</b>	<b>Tg (°C)</b>
E1	3159,0 ± 38,0	119,10 ± 0,19
E1_ac	3229,5 ± 3,5	118,74 ± 0,00
E1_C0,05	3019,5 ± 13,5	123,59 ± 0,02
E1_C0,08	3216,5 ± 21,5	121,49 ± 0,45
E1_C0,1	3105,5 ± 34,5	129,38 ± 0,51
E1_C0,2	3174,0 ± 34,0	121,89 ± 0,11
E1_C0,05_ac	3212,5 ± 41,5	121,76 ± 0,26
E1_C0,08_ac	3198,5 ± 29,5	120,18 ± 0,20
E1_C0,1_ac	3211,5 ± 9,5	117,90 ± 0,07
E1_C0,1_M1,0	3202,5 ± 47,5	120,20 ± 0,04
E1_C0,1_M1,0_ac	3223,0 ± 13,0	122,19 ± 0,16
E1_C0,1_M2,0	3199,5 ± 36,5	120,75 ± 0,01
E1_C0,1_Ca1,0	3160,0 ± 9,0	120,66 ± 0,25
E1_C0,1_Ca1,0_ac	3133,0	124,06
E1_C0,1_Ca2,0	3072,0 ± 4,0	122,11 ± 0,15
E1_C0,1_S1,0	3057,0 ± 129,3	120,45 ± 0,13
E2	2912,0 ± 149,0	105,91 ± 0,11
E2_C0,05	2939,5 ± 16,5	107,72 ± 0,24
E2_C0,1	2917,5 ± 51,5	105,37 ± 0,29
E2_C0,1_ac	2983,0 ± 32,0	106,12 ± 0,03
E2_C0,1_Ca1,0	2980,0 ± 98,0	106,28 ± 0,38
E2_C0,1_Ca2,0	3042,0 ± 10,0	106,31 ± 0,31
E2_C0,1_M2,0	3129,0	107,84

## 6 CONCLUSÕES

Nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/cargas minerais foram produzidos utilizando o processo de sonicação de alta potência para realizar a dispersão das cargas, tanto diretamente na resina como em acetona. Além disso, utilizou-se duas resinas com viscosidades diferentes para observar o efeito da viscosidade da resina nas propriedades dos nanocompósitos.

Para a resina epóxi E1, de maior viscosidade, a utilização de um processo em solução fez com que a condutividade elétrica dos nanocompósitos aumentasse em relação às composições preparadas sem solvente. Com a utilização da acetona para dispersar os nanotubos de carbono, os valores de condutividade elétrica foram pelo menos uma ordem de grandeza maior nas composições com 0,2% em massa de nanotubos ( $7,83 \times 10^{-4}$  S/m para  $5,76 \times 10^{-3}$  S/m), chegando a três ordens na composição com 0,05% ( $2,57 \times 10^{-10}$  S/m para  $6,92 \times 10^{-7}$  S/m). Além disso, o valor do limite de percolação diminuiu de 0,08% para 0,05% em massa, mostrando que o solvente auxiliou na formação de rede condutiva dentro do nanocompósito. A partir das micrografias, duas observações podem ser destacadas: a primeira é que não havia grandes diferenças entre as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, ou seja, na escala nanométrica, as composições com e sem solvente apresentavam morfologias parecidas, com os nanotubos apresentando-se desagregados e dispersos; e a segunda é que na escala micrométrica os agrupamentos de nanotubos estavam mais aglomerados nas composições em que se utilizou acetona, mostrando que, em até certo ponto, a aglomeração é benéfica para o aumento da condutividade elétrica.

Ao se utilizar as cargas minerais, comportamentos distintos foram observados. Ao contrário do que se pressupunha antes da obtenção dos resultados, a montmorilonita não auxiliou no aumento da condutividade elétrica dos nanocompósitos, por impedir a aglomeração dos nanotubos na escala micrométrica e por sua alta razão de aspecto se tornar uma barreira para a formação de uma rede condutiva. Nanocompósitos com sepiolita apresentaram uma morfologia de aglomeração de nanotubos favorável à percolação elétrica, no entanto, não houve um aumento da condutividade elétrica, provavelmente devido à alta razão

de aspecto desta carga mineral, como no caso da argila. Já o carbonato de cálcio conseguiu aumentar a condutividade elétrica nas composições com 2% em massa ( $2,4 \times 10^{-5}$  S/m) e 1% com acetona ( $1,28 \times 10^{-3}$  S/m). Isso pode ter ocorrido por conta do aumento do volume excluído, formação de um caminho preferencial e a baixa razão de aspecto da carga que não se tornou uma barreira para a rede de percolação. A composição E1\_C0,1\_Ca1,0\_ac foi a que obteve a maior condutividade elétrica, dentro das composições com 0,1% em massa de nanotubos de carbono, tendo potencial para ser utilizada em algumas aplicações que requerem uma condutividade elétrica na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  S/m, como recobrimento antiestético.

Os nanocompósitos produzidos com a resina E2 obtiveram valores de condutividade elétrica maiores que os de E1 para todas as composições. Isso mostra que a viscosidade é um fator importante para a condutividade elétrica, já que a morfologia apresentada foi parecida com a dos nanocompósitos produzidos pelo processo em solução, onde a acetona diminui a viscosidade do meio de dispersão. Pode-se concluir que uma viscosidade menor durante o processo, auxilia na formação da rede condutiva, já que favorece a movimentação e aglomeração dos nanotubos de carbono, formando um caminho favorável da carga à passagem dos elétrons.

Os resultados de condutividade DC foram muito próximos aos obtidos por condutividade AC, o que pode confirmar a teoria da Lei da Universalidade AC, em que a condutividade na menor frequência obtida pode ser considerada a condutividade DC do material.

O módulo de armazenamento não apresentou uma correlação com a concentração de nanotubos, indicando que a variação observada pode ter influência de outras variáveis além dessa concentração. Já a Tg apresentou uma tendência de diminuição com o aumento da concentração a partir de 0,05% em massa de nanotubos. No entanto, a composição com 0,1% em massa, apresentou um aumento expressivo de  $10^{\circ}\text{C}$  em relação ao epóxi puro, o que se deve provavelmente a alguma anormalidade na reação de cura. Com relação à adição das cargas minerais, pode-se observar que a montmorilonita aumentou o valor de módulo de armazenamento dos nanocompósitos, enquanto que a sepiolita e o

carbonato de cálcio não apresentaram melhorias. Estas diferenças de comportamento possivelmente se devem às diferenças de propriedades das nanopartículas como razão de aspecto, módulo elástico e a interação com a matriz polimérica. Observou-se ainda que esse efeito de aumento relativo de módulo promovido pela incorporação de cargas minerais na resina E1 é levemente maior para nanocompósitos de resina de menor viscosidade (E2). Já na Tg das composições com resina E1, todas as cargas minerais aumentaram pelo menos um pouco essa temperatura. A maior contribuição foi do carbonato de cálcio, que na composição com 1% com acetona, aumentou 5°C em relação à temperatura do epóxi puro. Nas composições com resina E2, entretanto, as cargas minerais promoveram um aumento menos significativo da Tg. Deve-se ressaltar que a quantidade de carga, tanto de nanotubos de carbono como das cargas minerais, foi muito pequena para se ter um efeito mais pronunciado nas propriedades de módulo de armazenamento e na transição vítrea. Além disso, a maior parte das amostras não apresentou uma morfologia que poderia favorecer o aumento do módulo, podendo até deteriorar essa propriedade. Dessa forma, a pouca variação no valor do módulo se mostra positiva considerando as características de dispersão e a fraca interação com a resina polimérica.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Processamento dos nanocompósitos em outras condições de sonicação, variando o tempo e a potência utilizada.
- Produzir nanocompósitos com outras concentrações de carbonato de cálcio, para avaliar se o aumento da quantidade da carga produz o mesmo efeito que foi observado em outros trabalhos.
- Produzir mais amostras com concentrações de nanotubos de carbono na região de percolação, para se obter uma curva mais completa. Adicionar as cargas minerais a essas concentrações para avaliar se há algum efeito em situações antes e na região da lei das potências.
- Fazer um estudo da morfologia para cada etapa do processamento, para assim acompanhar o processo de aglomeração que ocorre no nanocompósito.
- Utilizar outros processos, como calandragem de três rolos (Three-roll-mill), e comparar os resultados obtidos com o processo em solução.
- Utilizar volumes maiores de material para avaliar se há diferenças nas propriedades elétricas com o processo com e sem solvente, além de realizar mais caracterizações como ensaio de flexão, dureza e tenacidade.
- Estudar a reologia das misturas, para avaliar a viscosidade ao se adicionar as cargas, como para determinar o ponto de gel da amostra.
- Avaliar a blindagem magnética dos nanocompósitos



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KATUNIN, A. et al. Concept of a Conducting Composite Material for Lightning Strike Protection. **Advances in Materials Science**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 32–46, 2016. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/adms.2016.16.issue-2/adms-2016-0007/adms-2016-0007.xml>>
- [2] **Web of Science [v.5.21.1] - Principal Coleção do Web of Science**. [s.d.]. Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com/>>. Acesso em: 12 jul. 2018.
- [3] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. **Macromolecules**, [s. l.], v. 39, n. 16, p. 5194–5205, 2006.
- [4] DE VOLDER, M. F. L. et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. **Science**, [s. l.], v. 339, n. 6119, p. 535–539, 2013.
- [5] LIU, L.; GRUNLAN, J. C. Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 17, n. 14, p. 2343–2348, 2007.
- [6] BACKES, E. H. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Híbridos de Epóxi/NTCPM/Cargas Mineraias e Avaliação das Propriedades Mecânicas Elétricas e Térmicas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, [s. l.], 2016.
- [7] PALZA, H.; GARZON, C.; ARIAS, O. Modifying the electrical behaviour of polypropylene/carbon nanotube composites by adding a second nanoparticle and by annealing processes. **Express Polymer Letters**, [s. l.], v. 6, n. 8, p. 639–646, 2012. Disponível em: <<http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0003327&mi=c>>
- [8] BAO, H.-D.; GUO, Z.-X.; YU, J. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites. **Polymer**, [s. l.], v. 49, n. 17, p. 3826–3831, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386108005326>>
- [9] SONG, Y. S.; YOUN, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 7, p. 1378–1385, 2005. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622305000527>>

[10] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. 8th. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

[11] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422002000400019&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000400019&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt)>

[12] HOLM, R. **Electric Contacts Theory and Application**. 4th. ed. New York: Springer Verlag, 1967.

[13] NUCCI, A. M. **Estudo de propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido**. 2005. Tese (Doutorado em química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, [s. l.], 2005.

[14] CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas De Caracterização de Polímeros**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007.

[15] CHINAGLIA, D. L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, 2008. Disponível em:

<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1806-11172008000400013&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172008000400013&lng=pt&tlng=pt)>

[16] REBEQUE, P. V. dos S. **Síntese e caracterização elétrica de compósitos poliméricos condutores com poliuretano derivado de óleo de mamona como matriz**. 2011. Dissertação (Mestrado em ciência dos materiais) - Faculdade de Engenharia, UNESP, Ilha Solteira, [s. l.], 2011.

[17] SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, [s. l.], v. 40, n. 21, p. 5967–5971, 1999. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199001664>>

[18] STAUFFER, D.; AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2nd. ed. Londres: Taylor & Francis, 2003.

[19] RUSCHAU, G. R.; YOSHIKAWA, S.; NEWNHAM, R. E. Resistivities of conductive composites. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 72, n. 3, p. 953–

- 959, 1992. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/72/3/10.1063/1.352350>>
- [20] STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting Polymer Composites. **Journal of Electroceramics**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 329–346, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A:1009909812823>>
- [21] MA, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 1345–1367, 2010.
- [22] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quimica Nova**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- [23] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [s. l.], v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>>
- [24] AJAYAN, P. M. et al. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin--Nanotube Composite. **Science**, [s. l.], v. 265, n. 5176, p. 1212–1214, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.265.5176.1212>>
- [25] KHAN, Z. U.; KAUSAR, A.; ULLAH, H. A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [s. l.], v. 55, n. 6, p. 559–581, 2016. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03602559.2015.1098693>>
- [26] THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026635380100094X>>
- [27] JIN, F. L.; LI, X.; PARK, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 29, p. 1–11, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>>
- [28] FINK, J. K. **Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers**. 2. ed. New York: Willian Andrew Inc, 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781455731497000036>>

[29] ASHCROFT, W. R. Curing agents for epoxy resins. **Chemistry and Technology of Epoxy Resins**, Dordrecht, v. 32, p. 1–10, 1990. Disponível em:

<<http://www.threebond.co.jp/en/technical/technicalnews/pdf/tech32.pdf>>

[30] RATNA, D. **Handbook of Thermoset Resins**. 1. ed. Shrewsbury: Smithers Rapra, 2009. Disponível em:

<<http://www.moldedfiberglass.com/materials/epoxy-resins>>

[31] LEONG, T.; ASHOKKUMAR, M.; SANDRA, K. The fundamentals of power ultrasound - A review. **Acoustics Australia**, [s. l.], v. 39, n. 2, p. 54–63, 2011.

[32] WU, T. Y. et al. **Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. Disponível em:

<<http://books.google.co.kr/books?id=UrSayXEHOEgC>>

[33] SENE, T. S. **Nanocompósitos de epóxi/nanotubos de carbono/argilas**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, [s. l.], 2012.

[34] LI, J. et al. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 17, n. 16, p. 3207–3215, 2007.

[35] SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 357–401, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003>>

[36] ALLAOUI, A. et al. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 62, n. 15, p. 1993–1998, 2002.

[37] BARRAU, S. et al. DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes–Polyepoxy Composites. **Macromolecules**, [s. l.], v. 36, n. 14, p. 5187–5194, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma021263b>>

[38] KIM, Y. J. et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 23–30, 2005.

- [39] SANDLER, J. K. W. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, [s. l.], v. 44, n. 19, p. 5893–5899, 2003. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386103005391>>
- [40] GOJNY, F. H. et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, [s. l.], v. 47, n. 6, p. 2036–2045, 2006.
- [41] AZEEZ, A. A. et al. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 308–320, 2013. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012>>
- [42] RUIZ-HITZKY, E. et al. Clay-Graphene Nanoplatelets Functional Conducting Composites. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 26, n. 41, p. 7394–7405, 2016.
- [43] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. 2. ed. New York: Springer, 2013. Disponible em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-3523-5>>
- [44] XANTHOS, M. **Functional Fillers for Plastics**. 2. ed. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. Disponible em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/3527605096>>
- [45] LEVCHENKO, V. et al. Influence of organo-clay on electrical and mechanical properties of PP/MWCNT/OC nanocomposites. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 1351–1360, 2011. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.03.012>>
- [46] DE VIVO, B. et al. Improvement of the electrical conductivity in multiphase epoxy-based MWCNT nanocomposites by means of an optimized clay content. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 89, p. 69–76, 2013. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.09.021>>
- [47] SENE, T. S. et al. Electrical conductivity behavior of epoxy matrix nanocomposites with simultaneous dispersion of carbon nanotubes and clays. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 37, n. 5, p. 1603–1611, 2016. Disponible em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.23332>>

- [48] LI, X.-H. et al. Simultaneous Enhancements in Toughness and Electrical Conductivity of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites by Incorporation of Electrically Inert Calcium Carbonate Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 56, n. 10, p. 2783–2788, 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.7b00446>>
- [49] BACKES, E. H. et al. Electrical, Thermal and Mechanical Properties of Epoxy/CNT/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Materials Research**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 727–732, 2017.
- [50] BACKES, E. H. et al. Electrical, thermal and thermo-mechanical properties of epoxy/multi-wall carbon nanotubes/mineral fillers nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 0, n. 0, p. 1–9, 2018.
- [51] OLIVEIRA, A.; BECKER, C. M.; AMICO, S. C. Efeito de Aditivos Des aerantes nas Características de Compósitos de Epóxi/Fibras de Vidro. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 117–122, 2014. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2014.059>>
- [52] OLIVEIRA, A.; MIOTTO, C.; CAMPOS, S. Avaliação das características da resina epóxi com diferentes aditivos des aerantes. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 186–191, 2015.
- [53] MARTIN, C. A. et al. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 64, n. 15 SPEC. ISS., p. 2309–2316, 2004.
- [54] MARINHO, B. et al. Electrical conductivity of compacts of graphene , multi-wall carbon nanotubes , carbon black , and graphite powder. **Powder Technology**, [s. l.], v. 221, p. 351–358, 2012.
- [55] MIN, C. et al. The Electrical Properties and Conducting Mechanisms of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites: A Review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, [s. l.], v. 49, n. 12, p. 1172–1181, 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602559.2010.496405>>
- [56] VAVOULIOTIS, A. et al. DC and AC conductivity in epoxy resin/multiwall carbon nanotubes percolative system. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 31, n. 11, p. 1874–1880, 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20981>>

- [57] BARRAU, S. et al. Glass transition temperature depression at the percolation threshold in carbon nanotube-epoxy resin and polypyrrole-epoxy resin composites. **Macromolecular Rapid Communications**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 390–394, 2005.
- [58] WICHMANN, M. H. G. et al. Multiwall carbon nanotube/epoxy composites produced by a masterbatch process. **Mechanics of Composite Materials**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 395–406, 2006.
- [59] TAUROZZI, J. S.; HACKLEY, V. A.; WIESNER, M. R. Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental , health and safety assessment – issues and recommendations. [s. l.], p. 1–19, 2010.
- [60] INAM, F.; PEIJS, T. Re-agglomeration of Carbon nanotubes in two-part epoxy system ; Influence of the concentration. [s. l.], v. 44, n. 0, [s.d.].
- [61] AGUILAR, J. O.; AVILÉS, F. Influence of carbon nanotube clustering on the electrical. [s. l.], v. 4, n. 5, p. 292–299, 2010.
- [62] W. M. TELFORD , L. P. GELDART, R. E. S. **Applied Geophysics**. [s.l.] : Cambridge University Press,[s.d.].
- [63] MCANINCH, I. M. et al. DMA testing of epoxy resins: The importance of dimensions. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 55, n. 12, p. 2761–2774, 2015. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20921>>
- [64] CHEN, Y. et al. Stiffness threshold of randomly distributed carbon nanotube networks. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, [s. l.], v. 84, p. 395–423, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2015.07.016>>
- [65] PUTZ, K. W. et al. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, [s. l.], v. 41, n. 18, p. 6752–6756, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma800830p>>
- [66] PROLONGO, S. et al. Study of efficiency of different commercial carbon nanotubes on manufacturing of epoxy matrix composites. **Journal of Composite Materials**, [s. l.], v. 48, n. 25, p. 3169–3177, 2013. Disponível em: <<http://jcm.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0021998313507617>>
- [67] CIVIDANES, L. S. et al. Influence of carbon nanotubes on epoxy resin cure reaction using different techniques: A comprehensive review. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 54, n. 11, p. 2461–2469, 2014. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.20921>>

[68] FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. **Polymer**, [s. l.], v. 44, p. 4993–5013, 2003.

[69] DREHER, W. Determination of the elastic modulus of highly porous samples by nanoindentation : A case study on sea urchin spines Determination of the elastic modulus of highly porous samples by nanoindentation : a case study on sea urchin spines. [s. l.], n. May, 2010.

[70] CHAWLA, K. K. **Composite Materials: Science and Engineering**. 3. ed. New York: Springer New York, 2012.

## ANEXO A

### Equações em corrente alternada

Supondo que a corrente que flui através do circuito com uma resistência, um indutor e um capacitor em série pode ser representada pela Equação 1.

$$i = I \cos \omega t \quad (1)$$

Onde  $i$  é o valor da corrente no instante  $t$  qualquer,  $\omega$  é a frequência de oscilação e  $I$  é a amplitude da corrente, temos que as tensões instantâneas  $v_R$ ,  $v_L$  e  $v_C$  em  $R$ ,  $L$  e  $C$ , respectivamente, são expressadas pelas equações 2, 3 e 4:

$$v_R = Ri = RI \cos \omega t \quad (2)$$

$$v_L = L \frac{di}{dt} = L \frac{d(I \cos \omega t)}{dt} = -\omega LI \sin \omega t = \omega LI \cos(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} v_C &= \frac{q}{C} = \frac{1}{C} \int i dt = \frac{1}{C} \int (I \cos \omega t) dt = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \sin \omega t \\ &= \left(\frac{1}{\omega C}\right) I \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}) \end{aligned} \quad (4)$$

Nessas equações,  $v_R$  está em fase com a corrente,  $v_L$  está adiantada de  $\pi/2$ , enquanto que  $v_C$  está atrasada de  $\pi/2$ . Os coeficientes  $RI$ ,  $\omega LI$  e  $(1/\omega C)I$  tem dimensão de volt e representam as amplitudes das tensões em  $R$ ,  $L$  e  $C$ , respectivamente. Usando  $V_R$ ,  $V_L$  e  $V_C$  para representa-las, temos as equações 5, 6 e 7.

$$V_R = RI \quad (5)$$

$$V_L = (\omega L)I \quad (6)$$

$$V_c = \left(\frac{1}{\omega C}\right)I \quad (7)$$

Isso mostra que, para  $\omega$  constante, existe uma relação de proporcionalidade entre tensão e corrente máximas em cada elemento. Fazendo  $X_L = \omega L$  e  $X_C = 1/\omega C$ , as equações 6 e 7 podem ser reescritas como  $V_L = X_L I$  e  $V_C = X_C I$ , que são expressões análogas à lei de Ohm. Tanto  $X_L$  como  $X_C$  são dadas em ohms e medem, numa certa frequência, a resistência à corrente alternada oferecida pela indutância e pelo capacitor, respectivamente. A grandeza  $X_L$  é denominada reatância indutiva e  $X_C$  reatância capacitiva.

Utilizando as equações 2, 3 e 4, podemos calcular a tensão instantânea total no circuito em série:

$$v = RI \cos \omega t + \left(\frac{1}{\omega C} - \omega L\right) \text{sen } \omega t \quad (8)$$

Lembrando que uma relação trigonométrica do tipo  $a \cos x + b \text{sen } x$  pode ser expressa na forma  $A \cos (x + \Phi)$ , com  $A = (a^2 + b^2)^{1/2}$  e  $\text{tg } \Phi = -b/a$ , podemos escrever a equação de  $v$  como na Equação 9:

$$v = V \cos(\omega t + \Phi) \quad (9)$$

Onde

$$V = I \sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} = I \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (10)$$

E

$$\Phi = \text{arctg} \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R} = \text{arctg} \frac{X_L - X_C}{R} \quad (11)$$

O radical da Equação 10, normalmente representado pela letra Z, é definido como a impedância dos 3 elementos em série (resistor, indutor e capacitor). Usando Z, a Equação 10 pode ser escrita como na Equação 12:

$$V = ZI \quad (12)$$

Que é uma expressão formalmente idêntica à Lei de Ohm, com a impedância Z desempenhando a mesma função da resistência equivalente num circuito DC. Isso mostra que existe também uma relação de proporcionalidade entre o valor máximo da tensão total e o valor máximo da corrente. Assim, da Equação 10, temos que a impedância pode ser representada como na Equação 13.

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (13)$$

Podemos definir a impedância de um circuito mais complexo como a razão entre tensão total e corrente máximas.

No plano complexo, podemos utilizar a relação de Euler, dada pela Equação 14.

$$e^{j\omega t} = \cos \omega t + j \operatorname{sen} \omega t \quad (14)$$

Onde  $j^2 = -1$ , podemos substituir as funções cosseno ou seno por funções exponenciais complexas, desde que ao final dos cálculos se tome somente a parte real ou imaginária do resultado, de acordo com a conveniência. A Equação 1 pode ser substituída pela Equação 15:

$$i^* = Ie^{j\omega t} \quad (15)$$

Dessa forma, podemos obter as equações 16 e 17:

$$\frac{di^*}{dt} = j\omega Ie^{j\omega t} \quad (16)$$

$$q^* = \int i^* dt = \frac{1}{j\omega} I e^{j\omega t} \quad (17)$$

Dessa forma, a Equação 8 é apresentada como na Equação 18

$$v^* = \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) I e^{j\omega t} = \left( R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C} \right) i^* \quad (18)$$

Fazendo analogia com a Equação 10, podemos determinar o valor da impedância complexa como na Equação 19:

$$Z^* = R + j \left( \omega L - \frac{1}{\omega C} \right) = R + j(X_L - X_C) \quad (19)$$

Assim, a parte real da impedância ( $Z'$ ) é representado pela resistência ( $R$ ) e a parte imaginária ( $Z''$ ) é composta pelas reatâncias ( $X_L - X_C$ ). Dessa forma, a impedância complexa pode ser apresentada como na Equação 20:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (20)$$

Para se obter a condutividade elétrica e a constante elétrica a partir das medidas de impedância, é necessário calcular a admitância ( $Y$ ), que seria o inverso da impedância, como apresentado na Equação 21:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} \quad (21)$$

Assim, podemos apresentar a expressão como na Equação 22:

$$\begin{aligned}
 Y^* &= \frac{1}{Z' - jZ''} = \frac{1}{Z' - jZ''} \times \frac{Z' + jZ''}{Z' + jZ''} = \frac{Z' + jZ''}{Z'^2 + Z''^2} \\
 &= \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} + \frac{jZ''}{Z'^2 + Z''^2}
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

Assim, temos que:

$$Y^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} + \frac{jZ''}{Z'^2 + Z''^2} = Y' + jY''
 \tag{23}$$

Assim, para se calcular as componentes real ( $Y'$ ) e imaginária ( $Y''$ ) a partir da impedância, deve-se utilizar as equações 24 e 25:

$$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}
 \tag{24}$$

$$Y'' = \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}
 \tag{25}$$