INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO POLIMÉRICO OBTIDO COM NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO

GUILHERME WOLF LEBRÃO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Jesualdo Luiz Rossi

SÂO PAULO
2013

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO POLIMÉRICO OBTIDO COM NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO

GUILHERME WOLF LEBRÃO

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador:
Dr. Jesualdo Luiz Rossi

SÂO PAULO
2013

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Jesualdo Luiz Rossi pela orientação segura e sempre presente e pela dedicação e amizade que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia pelo apoio financeiro e técnico que viabilizou a presente pesquisa.

A Universidade Federal de Minas Gerais pela doação dos nanotubos de carbono, em especial ao Dr. Sergio de Oliveira, sem os quais esse trabalho teria sido impossível.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, em especial ao Dr. Gerson Marinucci, pela colaboração e auxílio nos ensaios.

Ao Dr. Luiz Alberto Jermolovicius do Instituto Mauá de Tecnologia pelas sugestões e colaboração nos ensaios com micro-ondas.

Às técnicas Renata Irene, Margarete Cristina Moreira Serbino e Andrea Franchi, da Escola de Engenharia Mauá, pela dedicação e esforço na realização dos ensaios mecânicos e na preparação das amostras.

Aos meus alunos de iniciação científica Barbara Bonalume, Mariana Silvestrini Giardini, Rodrigo Nicola, Renart Trevisan e Vanessa Nocera pela contribuição e auxílio em todas as etapas do trabalho.

A minha esposa Susana, que sem seu apoio e carinho eu não teria conseguido realizar este trabalho.

A todos que , direta ou indiretamente, tornaram esse trabalho possível.

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL COMPÓSITO POLIMÉRICO OBTIDO COM NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO

Guilherme Wolf Lebrão

RESUMO

Desenvolveu-se neste trabalho um procedimento para incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em uma resina fenol / epóxi a ser utilizado como matriz de um compósito de fibra de carbono. Realizando para tal, a oxidação dos NTC com o uso de micro-ondas e sua funcionalização com 3-amino-propil-tri-etoxi-silano, usado com agente de acoplamento entre a resina e o NTC. Após o processamento, como resultado da adição dos NTC na resina, obteve-se um aumento na sua temperatura de transição vítrea e uma melhora no limite de resistência à flexão e impacto. No material compósito fibra de carbono, obtido por laminação manual, onde a resina fenol / epóxi mais NTC foi usada como matriz, obteve-se o aumento do limite de resistência à tração e ao impacto, confirmado por uma análise de variância com 95% de confiança, mostrando a eficácia no tratamento dos NTC.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL OBTAINED WITH FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBE

Guilherme Wolf Lebrão

ABSTRACT

This work has developed a procedure for incorporating carbon nanotubes (CNT) on a phenol / epoxy matrix to be used as a carbon fiber composite. Performing for such oxidation of the NTC with the use of microwaves and their functionalization with 3-aminopropyl-triethoxysilane, a coupling agent used between the resin and CNT. After processing, as a result of the addition of CNT, the resin obtained an increase in the glass transition temperature and an improvement in flexural strength and impact resistence. In the carbon fiber composite, hand lay-up prepared, where the phenol / epoxy and CNT was used as a matrix, we obtained the increase in the limit of tensile strength and impact resistance, confirmed by an analysis of variance with 95% confidence, showing efficacy in the treatment of CNT.

Sumário

Pagina

1 INTRODUÇÃO..... 8
2 OBJETIVOS.....11
3 REVISÃO DA LITERATURA.....12
3.1 Síntese dos nanotubos de carbono 12
3.2 Funcionalização 21
3.3 Compósitos 26
3.4 Micro-ondas 28
4 MATERIAIS E MÉTODOS 32
4.1 Oxidação 32
4.2 Funcionalização 33
4.3 Compósitos 34
4.4 Nanocompósito 35
4.4.1 Cura da resina 37
4.4.2 Cura da resina por micro-ondas 38
4.5 Caracterização 41
4.5.1 Ensaios mecânicos 41
4.5.2 Espectro fotometria no infravermelho por transformada e Fourier 44
4.5.3 Microscopia eletrônica 45
4.5.4 Análise térmica e viscosidade.....46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
5.1 Oxidação 47
5.2 Funcionalização 50
5.3 Caracterização microestrutural 54
5.4 Nanocompósito 58
5.5 Ensaios mecânicos 67
6 CONCLUSÕES 70
6.1 Processos 70
6.2 Propriedades 70

7. Sugestão para trabalhos futuros.....72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 73
Apêndice 85
Anexo 1 92
Anexo 2 96
Anexo 3 97

1 INTRODUÇÃO

Carbono vem do latim *carbone* que significa carvão e é um dos elementos mais abundantes no universo. Possui número atômico 6 (Z = 6) massa atômica 12 e pertence ao grupo 4 da tabela periódica, tendo caráter não metálico. Na maioria das vezes, é encontrado em seu estado hibridizado tetravalente, pois possui seis elétrons onde os dois primeiros estão fortemente ligados ao núcleo e não participam das ligações químicas. No seu estado fundamental ele apresenta uma configuração eletrônica 1s2 2s2 2p2, então os quatro elétrons de valência, podem formar orbitais híbridos sp, sp2 e sp3, em função das sobreposições das camadas de valência. Estas diferentes ligações permitem produzir estruturas diferentes com propriedades também diversas.

Do ponto de vista químico, o carbono apresenta uma gama muito grande de possibilidades de configurações e compostos que podem ser formados. O carbono é um elemento que não é muito eletronegativo nem positivo, tornando-se extremamente versátil nas ligações com os demais elementos químicos, onde é a base da química orgânica com mais de 10 milhões de compostos documentados, muitos dos quais são a base da vida no planeta (Fagan, 2007). No que diz respeito às suas formas alotrópicas, como o grafite, grafeno, diamante, fulerenos ou nanotubos, o carbono se torna atraente e desperta na ciência atual um interesse por novas formas e aplicações. A partir de 1960 quando se iniciaram os primeiros estudos para a produção de diamante sintético em laboratório, com a utilização de grandes pressões e temperaturas, o estudo e a pesquisa com compostos de carbono tomou vulto, e teve como consequência imediata a síntese do primeiro grafite pirolítico altamente orientado (*highly oriented pyrolytic graphite* - HOPG). Em 1969, uma nova forma alotrópica de carbono, conhecida como “carbono branco”, foi produzida durante a sublimação do grafite pirolítico a baixa pressão. A descoberta de uma nova forma de um elemento puro é uma ocorrência bastante rara, especialmente para um elemento comum como o carbono. Estas sequências de descobertas incentivaram os pesquisadores para o estudo de novas estruturas de carbono.

Em 1985, Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Inglaterra), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley, da Universidade de Rice (EUA), pesquisando mecanismos de formação de longas cadeias de carbono no espaço interestelar, demonstraram a existência de uma forma de carbono até então desconhecida, que poderia dar origem a um nova família de formas moleculares, organizadas em poliedros irregulares constituídos de hexágonos, pentágonos ou triângulos formando uma estrutura geodésica, lembrando uma esfera oca. O *buckball,* assim chamado em homenagem ao arquiteto Buckminster Fuller, que propôs a criação de uma cúpula geodésica com pentágonos regulares, para estruturas arquitetônicas. A descoberta dos fulerenos rendeu a H. W. Kroto e R. E. Smalley o prêmio Nobel de Química de 1996 (Fagan, 2007). Em 2010, André Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, receberam o prêmio Nobel pela caracterização de um material bidimensional conhecido como grafeno, uma placa constituída de hexágonos de carbono com um átomo de espessura, e propriedades ainda em estudo.

Entre outras formas de carbono encontradas e estudadas, pode-se destacar os *bucky-onions* e os nanotubos. Estas estruturas são formadas em função das condições termodinâmicas a que o carbono é submetido, conforme ilustra o gráfico da FIG. 1.

Dentre as inúmeras estruturas que o carbono pode assumir, uma das que apresentam grande interesse científico, são os nanotubos de carbono (NTC), citados pela primeira vez por Sumio Ijima e colaboradores em 1991, sendo que a partir de então, este material tem se apresentado com possíveis aplicações como compósitos de alto desempenho estrutural, gravação magnética, dispositivos nanoeletrônicos, sensores para microscópios eletrônicos de varredura, painéis finos para imagens e sensores químicos e biológicos (McCarthy, 2002; Banerjee, 2003; Esplandiu, 2004; Singh, 2006; Shizhong, 2009).

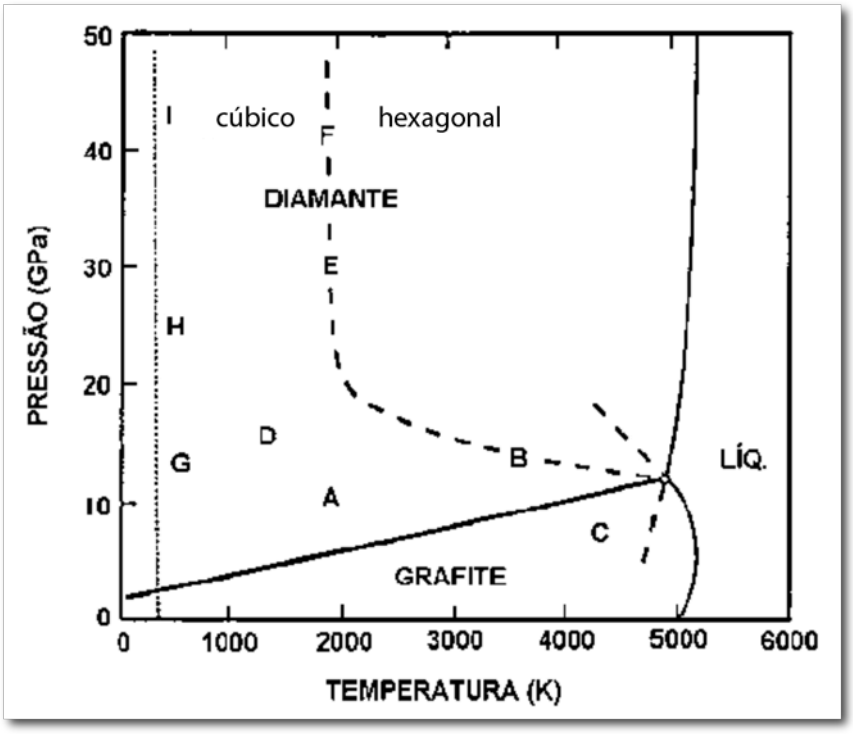


Figura 1. Diagrama de fase do carbono, indicando as diferentes estruturas, que o carbono pode assumir, em função da temperatura e pressão (Fagan, 2007).

Com hibridações e ligações saturadas de carbono, os NTC apresentam excelente resistência mecânica, tensões de resistência à tração da ordem de até 150 GPa, módulo de Young da ordem de tera-Pascal, podendo ser condutor ou semi-condutor, dependendo das morfologias apresentadas. Suas propriedades podem ser atribuídas ao fato da estrutura de sua parede ser constituída de uma única camada de átomos de carbono ligado de forma hexagonal, quase um fio de propriedades quânticas. As propriedades previstas pelos teóricos, segundo Oliveira (2009), não são obtidas na prática em sua totalidade, por conta dos defeitos na sua estrutura, como a substituição dos hexágonos por pentágonos ou heptágonos e, das impurezas presentes nos NTC, oriundas da síntese.

As propriedades do NTC, aliado ao fato de ser uma nanopartícula, estimula a investigação com o intuito de se determinar como estes materiais interagem, possibilitando a transferência de suas propriedades na obtenção de combinações, como compósitos e nanocompósitos, para as mais diversas aplicações científicas e comerciais.

2 OBJETIVO

Em aplicações estruturais de materiais compósitos reforçados com fibra de carbono, a região mais frágil é sua matriz, pois é nesta que se iniciam as falhas que provocam a ruptura neste material. O objetivo do presente trabalho consistiu em viabilizar um procedimento, que incorporasse na matriz de um material compósito de fibra de carbono com uma resina fenol / epóxi, os NTC, com o objetivo de melhoras nas propriedades mecânicas. Como consequência da melhoria nas propriedades mecânicas da matriz, as propriedades finais do material compósito são aperfeiçoadas. Para isto ocorrer, os NTC devem ser tratados química e termicamente, uma vez que simples adição dos mesmos à resina da matriz não melhora suas propriedades mecânicas, já que os NTC têm pouca reatividade com polímeros e tendem a se aglomerar, formando núcleos de concentração de tensões que podem gerar falhas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Síntese dos nanotubos de carbono

Existem diversos métodos de sínteses para obtenção dos nanotubos. Porém, três deles se destacam como sendo mais promissores: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD do inglês *chemical vapor deposition*). Atualmente o método CVD é o que desperta maior interesse por ser um método que possibilita a produção em larga escala, requer condições de preparo mais simples e pode ser operado continuamente, apesar de não produzir os NTC de melhor qualidade (Couto, 2006; Zarbin,2007).

A estrutura do NTC é nanométrica e pode ser representada como um tubo formado por uma folha simples de grafeno enrolada sobre si mesma, e assim chamado de nanotubo de carbono de parede simples, da FIG. 2 (Tasis, 2006). Uma segunda estrutura pode ser obtida, representada como várias folhas de grafeno enroladas sobre si mesmas de forma concêntrica, com distâncias que variam de 0,34 nm a 0,36 nm e são denominados nanotubos de múltiplas paredes, como pode ser observado na FIG. 3. Cada uma destas estruturas possui características específicas em função da disposição e da densidade de carbono.

Diz-se que há uma força motriz para formação do NTC que é atribuída à instabilidade do grafeno (defeitos), com dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos. Quando tais ligações erráticas são eliminadas a estrutura de grafeno enrola-se formando o NTC.

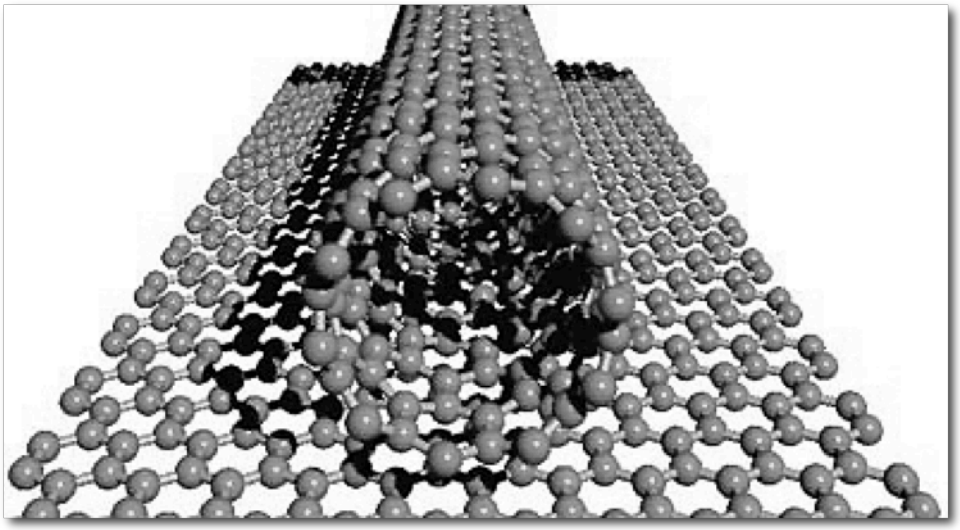


Figura 2. Representação esquemática de uma camada de grafite (grafeno) que se enrola sobre si mesma formando nanotubos de carbono (Lee, 2008).

O método CVD foi utilizado na síntese dos NTC usados para os experimentos do presente trabalho.

Conforme Fagan (2007), o processo CVD envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor de uma substância contendo átomos de carbono, sendo os hidrocarbonetos leves os mais utilizados, na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Os nanotubos são nucleados e crescidos de átomos de carbono advindos da decomposição do precursor. O catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado sobre um substrato.

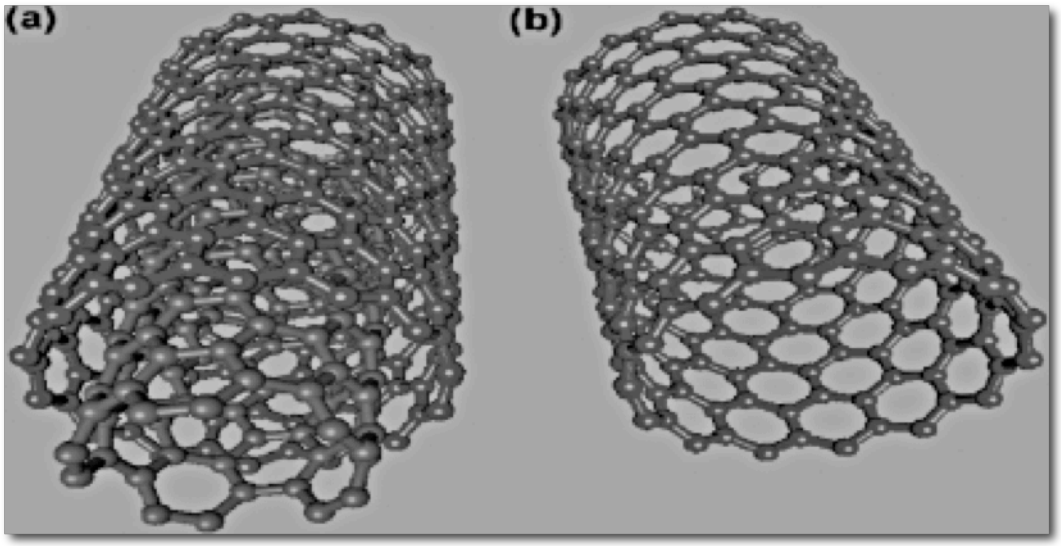


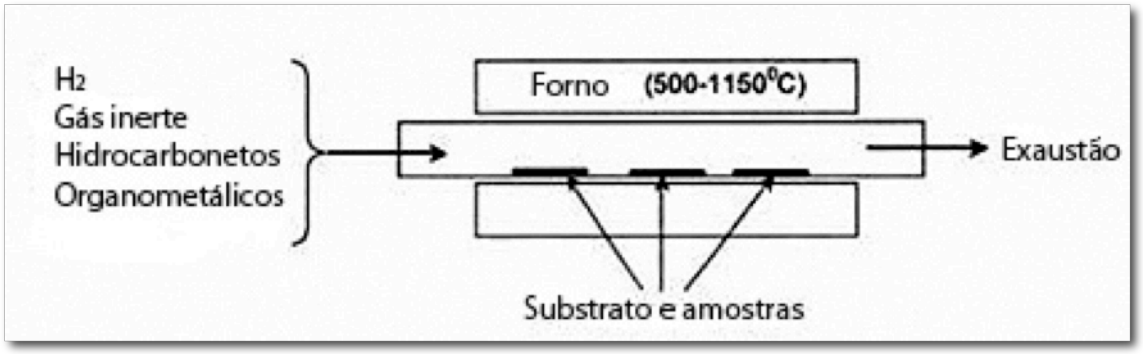
Figura 3. Representação esquemática de: a) nanotubos de carbono (NTC) constituído de paredes múltiplas e b) e de parede simples (Zhao, 2009).

O equipamento típico utilizado no método CVD consiste de um forno tubular horizontal, que age como reator. O tubo do forno é feito de quartzo, com 30 mm de diâmetro e 1000 mm de comprimento. Frequentemente são utilizados como catalisadores o ferroceno e benzeno na fase de vapor, pois contem (Fe) e carbono, e são transportados por fluxo de argônio, hidrogênio ou uma mistura de ambos no reator, resultando na síntese de nanoestruturas, a FIG. 4 ilustra este processo.

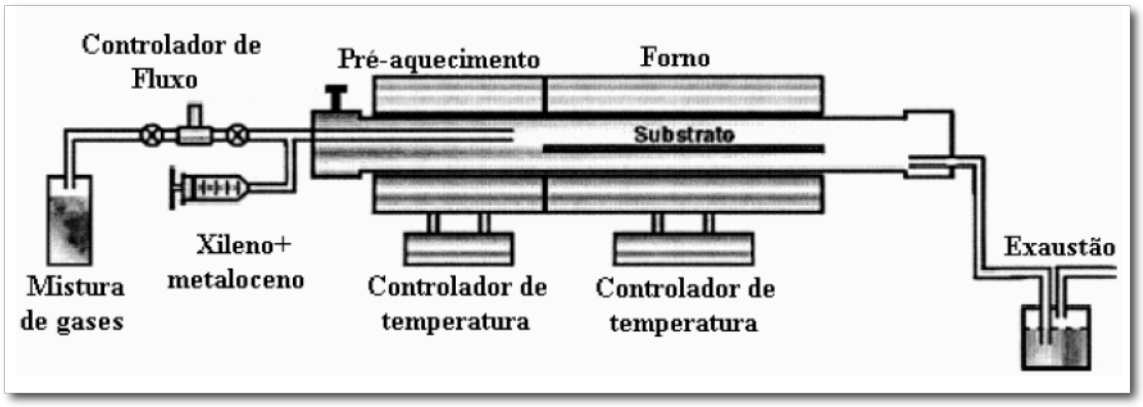
Segundo Dana (2004), o crescimento das nanoestruturas ocorre tanto na zona de aquecimento, tanto quanto antes e depois dela, que normalmente opera entre 500 ºC e 1150 ºC por aproximadamente 30 minutos. O fluxo de hidrogênio é de 200 mL/min, enquanto o argônio é usado para refrigerar e prevenir o reator de uma oxidação, conforme pode-se observar na FIG. 4b.

Os resultados experimentais mostram que a microestrutura dos NTC, produzidos por CVD, é dependente de parâmetros do processo, como por exemplo, temperatura, pressão, quantidade do precursor, forma e diâmetro das partículas do catalisador. O método de CVD produz nanotubos, relativamente de alta pureza quando comparado com as técnicas de ablação por laser e descarga por arco. Entretanto, a menor temperatura empregada em tal método, tende a produzir nanotubos com defeitos estruturais em suas pontas e paredes. Se os defeitos forem

prejudiciais à aplicação desejada um pós-tratamento a altas temperaturas e em atmosfera inerte pode ser realizado para sua eliminação.



a)



b)

Figura 4. a) Representação esquemática da produção por CVD de NTC onde decomposição do precursor fornece o carbono para a síntese. b) O reator é constituído de um forno de duas zonas, um hidrocarboneto como precursor em uma atmosfera inerte e um catalizador metálico depositado em um substrato (Ferreira, 2003).

O processo de CVD produz preferencialmente NTC de paredes múltiplas crescidos por decomposição catalítica de vapor, em catalisador depositado em um suporte. Teoricamente existem duas possibilidades para o catalisador promover o crescimento dos NTC, FIG. 5: 1- Os nanotubos de paredes múltiplas podem crescer pela segregação (extrusão) de átomos de carbono a partir da partícula metálica que permanece ligada à superfície do substrato (raiz); 2- A partícula move-se para a ponta do tubo (crescimento pela ponta do tubo). O tamanho da partícula determinará

o diâmetro do tubo. Porém, quando a partícula metálica possui tamanho muito reduzido (aproximadamente 1 nm), nanotubos de paredes simples podem ser formados. O mesmo mecanismo seria válido para o crescimento de nanotubos utilizando o método catalisador gerado *in situ*. É interessante notar que, em todos os métodos utilizando catalisadores, a solubilização e difusão de carbono sobre espécies metálicas é considerada extremamente importantes na formação dos tubos.

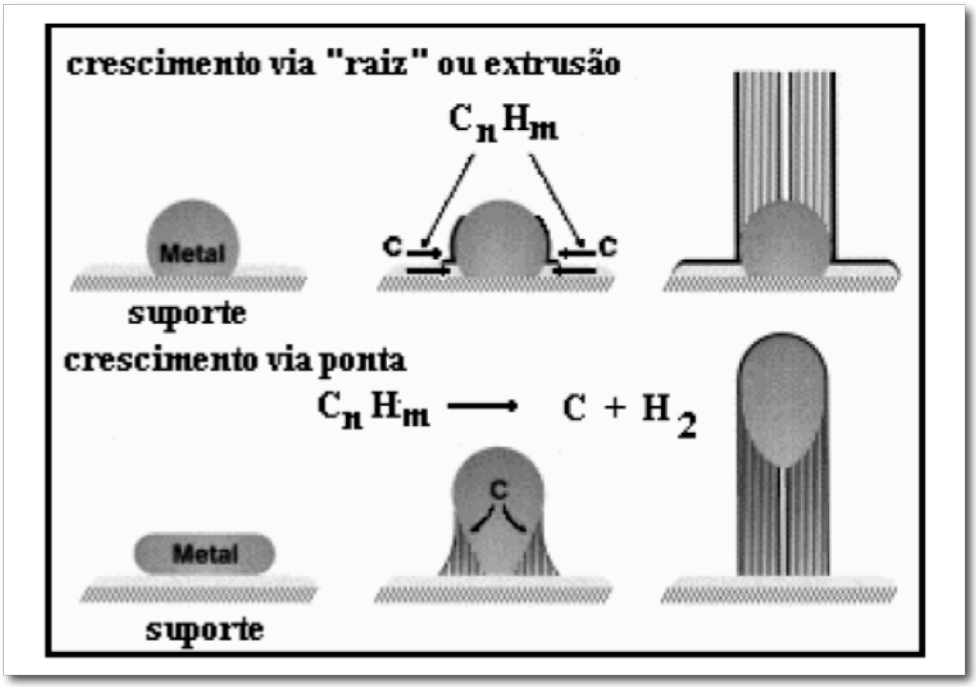


Figura 5. Mecanismo de crescimento via ponta e “raiz” para MWNT (Ferreira, 2003).

Um ponto falho em todos os mecanismos propostos para nucleação e crescimento é que nenhum explica o surgimento da simetria dos nanotubos (zig-zag, *armchair* e quiral, que serão descritas mais a frente). Desta maneira, a formação dos tubos seria através de um processo aleatório de incorporação de átomos de carbono nas paredes.

Utilizam-se catalisadores metálicos pois suas propriedades são bem conhecidas pela sua atividade química em função dos elétrons livres da última camada. Tanto assim que são encontrados frequentemente na forma de óxido na natureza, pois são rapidamente estabilizados na presença de oxigênio. As já conhecidas propriedades catalíticas dos metais, em especial do ferro, garantem seu

uso e um grande número de processos. Observou-se recentemente que estruturas de dimensões muito reduzidas (nanométricas) apresentam atividades excepcionais, além das já conhecidas do ponto de vista catalítico, como a atividade dos elétrons dos átomos superficiais, já que pelas suas dimensões reduzidas os átomos internos do aglomerado passam a exercer menor influencia atômica sobre estes, e isto vale até mesmo para aqueles metais que apresentam uma boa estabilidade química como o ouro. As nanopartículas, onde há uma camada maior de átomos na superfície que no seu interior, apresentam uma maior atividade eletrônica. A síntese de *clusters* nanoparticulados está levando ao aparecimento de estruturas com sítios ativos onde anteriormente havia regiões cristalinas com reticulados estáveis. Conforme Dumitrache (2004), partículas de ferro com 1 nm a 10 nm de diâmetro apresentam, respectivamente, 90 a 10% de seus átomos na superfície aumentando ainda mais a atividade catalítica do ferro. Tanto isto é fato, que se torna necessário estabilizar a partícula encapsulando normalmente com carbono para garantir sua existência nestas dimensões e sua aplicação como catalisador na produção dos nanotubos.

Segundo Oliveira (2009), como a formação dos nanotubos não está ainda totalmente explicada, várias teorias foram propostas e estão relacionadas a uma serie de fatores como o processo, o tamanho, a natureza e o estado físico do catalisador. A primeira etapa desses mecanismos baseados na teoria proposta por Baker et al. (1972, 1978, apud Oliveira 2009), é a formação de uma nanopartícula do catalisador supersaturada com carbono. Alguns autores atribuem não ao ferro mas a um estado metaestável do Fe_3C, portanto para a formação deste estado é fundamental que, no sistema para síntese de NTC, haja a presença de ferro e carbono, e que por algum mecanismo produza-se o Fe_3C.

Yoshida (2008) notou, com observações *in situ,* que a orientação das estruturas cristalinas do catalisador muda constantemente durante a produção dos NTC, chamando de flutuação esta mudança de forma. Concluindo, portanto, que não há aparentemente uma relação entre a forma da partícula e a qualidade do material produzido.

O crescimento de cadeia durante a pirólise ocorre inicialmente pela formação

de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) devido à adição de radicais menores. HAPs são as formas termodinamicamente mais estáveis de hidrocarbonetos a altas temperaturas, e isso faz deles iniciadores ideais para nucleação de ligações de C-C. Além disso, HAPs podem sofrer rearranjo rapidamente e isso dá ao ambiente de ligações de C-C, a habilidade de armazenar e eliminar reversivelmente o hidrogênio. Este meio, onde ocorre síntese dos NTC, é um líquido, no momento da formação das estruturas, devido ao rápido rearranjo de suas moléculas, o crescimento da massa pode continuar por mais adições da fase gás ou pela coagulação de partículas esféricas para formar grandes partículas ou gotas. Essas gotas, quando são desidrogenadas, podem formar tanto fuligem quanto fulerenos ou nanotubos, dependendo da taxa de liberação do hidrogênio do meio. Fuligem é a forma menos termodinamicamente estável dessas estruturas de carbono porque é composta de finitas camadas de carbono com as bordas das camadas compostas de carbono, as quais Smalley (1992, apud Oliveira 2009) chamou de ligações oscilantes. Os mecanismos de formação de fuligem e de nanotubos de carbono pela pirólise de hidrocarbonetos têm o mesmo fundamento, já que ambos envolvem simultaneamente a desidrogenação e o rápido rearranjo das ligações do carbono. A diferença entre os dois processos é o controle da taxa de perda de hidrogênio, pois o hidrogênio que está saindo da molécula facilita o rearranjo da estrutura esquelética de carbono. Deste modo, se o processo de desidrogenação acontecer de forma controlada, permitindo que o carbono se rearranje para a configuração termodinamicamente mais estável, então fulerenos e nanotubos de carbono serão formados. Na presença de um catalisador, os nanotubos se formarão porque o catalisador impedirá o fechamento da estrutura e, consequentemente, um tubo contínuo de anéis de seis membros pode ser formado. Por outro lado, se o hidrogênio for removido rapidamente, fuligem será formada. Deste modo, verifica-se que há uma competição entre os produtos de carbono (Reilly, 2006).

A escolha do catalisador é, provavelmente, a etapa mais importante da estratégia para obtenção dos NTC, pois determina a taxa de decomposição da fonte de carbono, do rendimento, da seletividade e da qualidade do produto final. Os

catalisadores mais comumente utilizados são os metais e entre estes, no processo de CVD, destacam-se o ferro, o cobalto e o níquel, pela sua eficiência na degradação dos hidrocarbonetos e síntese de carbetos metaestáveis. Pesquisas recentes mostram que o ferro usado como catalisador produz NTC em maiores quantidades, mas o cobalto produz NTC mais regulares e de melhor qualidade.

Acredita-se que o tamanho da nanopartícula do catalisador tem uma importante influência no nanotubo produzido pelo processo CDV (Lamouroux et al., 2007). Observou-se que o tamanho da partícula de catalisador influencia no diâmetro e consequentemente na natureza da partícula, já que para dimensões de partículas muito pequenas tende-se a produzir NTC de parede simples e para as partículas um pouco maiores NTC com paredes múltiplas, vide FIG. 6. Além disso, diferentes materiais, como Al_2O_3, SiO_2, MgO, $CaCO_3$ e zeólitas, são usados como suporte dos metais de modo a conferir uma alta dispersão e assim, facilitar o crescimento dos nanotubos de carbono.

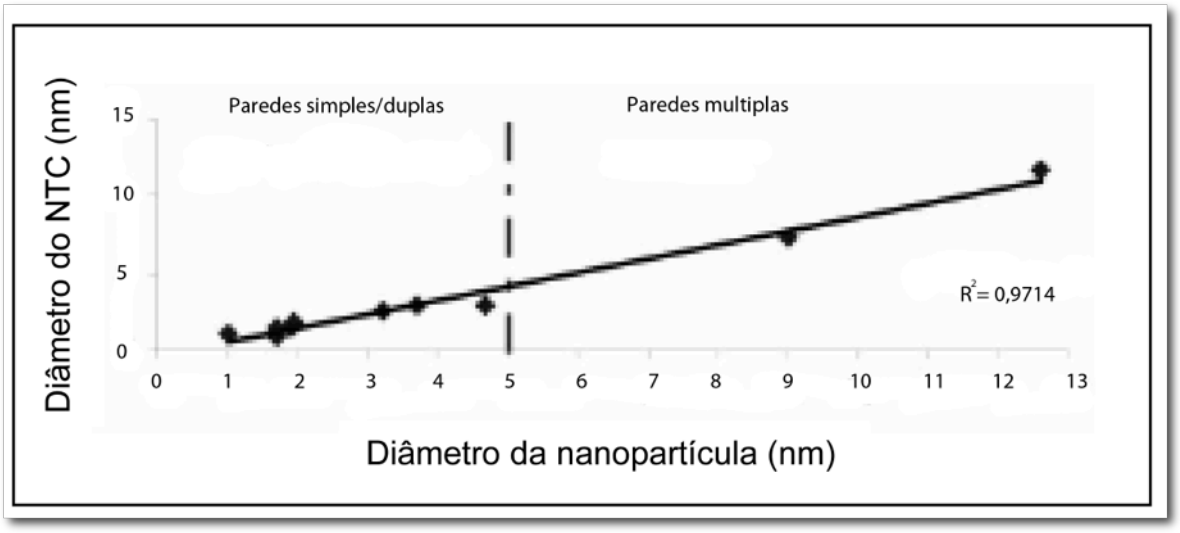


Figura 6. Relação entre o tamanho da partícula do catalizador e o diâmetro e a natureza do NTC, Lamouroux et al. (2007).

As propriedades tanto mecânicas quanto eletrônicas variam em função do diâmetro do NTC e de seu ângulo ou vetor quiral (Oliveira , 2009). Vetor quiral representa o ângulo formado entre a direção longitudinal da estrutura e a direção

dos hexágonos no plano do grafeno, ou a direção de enrolamento do tubo na sua formação, como pode ser observado na FIG. 7. Sabe-se que as alterações dos ângulos quirais mudam as propriedades dos NTC. Um terço das estruturas zig-zag, que depende do angulo quiral, é semicondutora e as estruturas de arranjo *armchair* são condutoras (Couto, 2006). Diferentes combinações de configuração do ângulo quiral são encontradas na prática, nenhum tipo de tubo é preferencialmente formado de uma delas até o momento, pois não se tem controle sobre a síntese destas estruturas. Pode-se encontrar inúmeros tipos de arranjos diferentes em um único nanotubo.

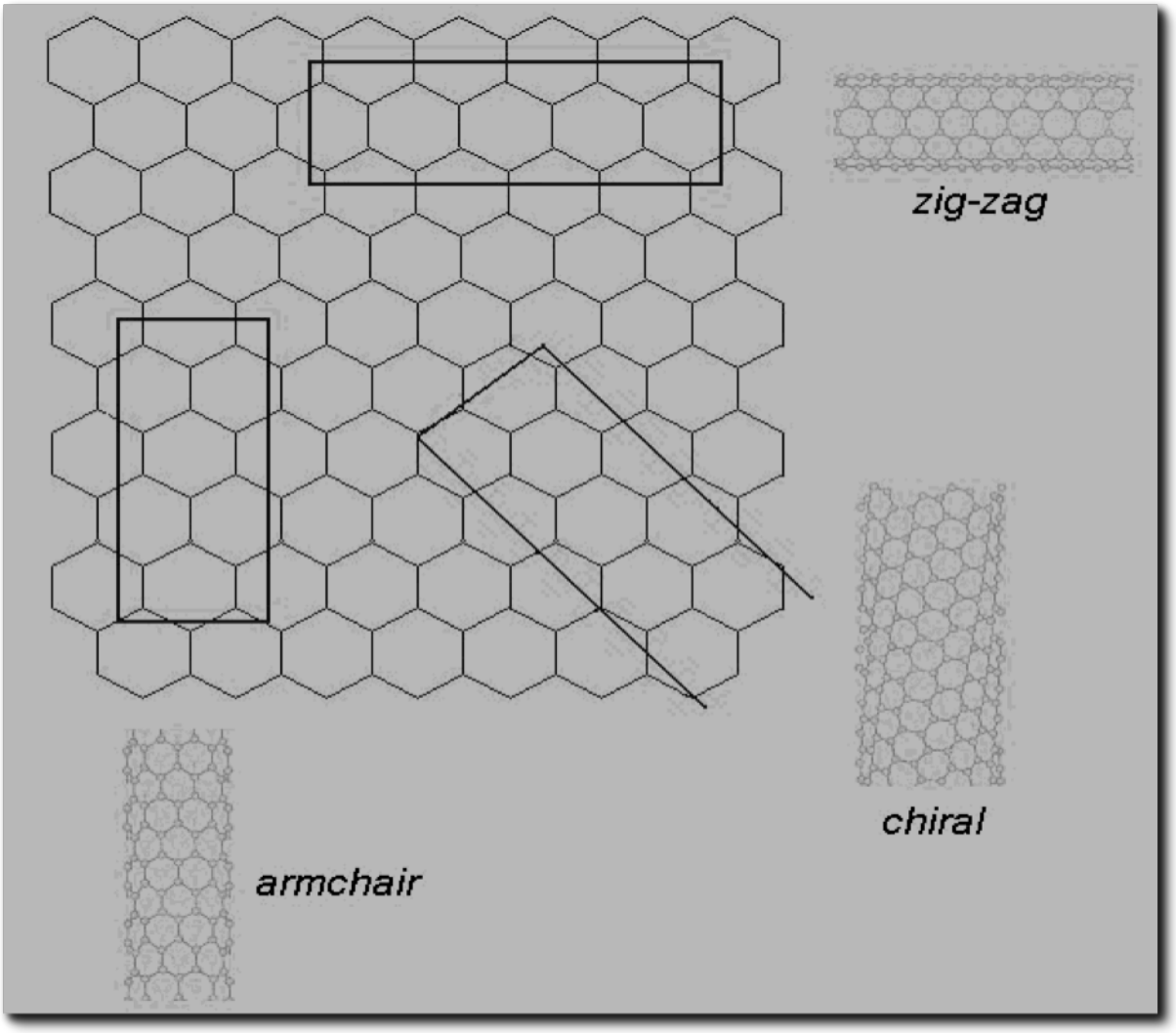


Figura 7. O plano de grafeno segundo seu enrolamento produzindo diferentes ângulos quirais e conferindo aos NTC propriedades distintas(Couto, 2006).

3.2 Funcionalização

Os NTC podem ser funcionalizados, isto é, sofrer uma alteração, em suas paredes ou pontas, por adição de um grupo funcional ou por encapsulamento, de forma que seu comportamento físico-químico possa ser alterado conferindo propriedades diferentes daquelas que o material sintetizado puro possui. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e inorgânicas mudando seu comportamento de forma bem especifica. Isto pode ser feito com adição de um grupo funcional à superfície, daí o termo funcionalização, por ação das forças de Van der Waals, ou por uma ligação covalente, conforme ilustrado na FIG. 8.

Segundo Fagan (2007), “experimentos relacionados com funcionalização de NTC tiveram início com a adsorção de flúor em NTC e substituição de NTC fluorados em solução. Também tem sido intensamente investigada, tanto teórica como experimentalmente, a funcionalização de NTC através de suas paredes com a adsorção de átomos ou moléculas, através de dopagens substitucionais, quando um dos átomos de carbono é substituído por outro elemento criando uma região ativa na parede dos tubos, por meio de deformações estruturais ou ainda por adsorção de moléculas com grupos químicos funcionais, como o COOH. Na maioria destes casos, as propriedades eletrônicas e, consequentemente, a reatividade química são alteradas em função da funcionalização”, grifo do presente autor. A escolha da melhor estratégia para realizar a funcionalização dependem do objetivo final e da função que se quer dar aos NTC. Todas estas estratégias tem vantagens e desvantagens e conferem características específicas que são controladas pela funcionalização.

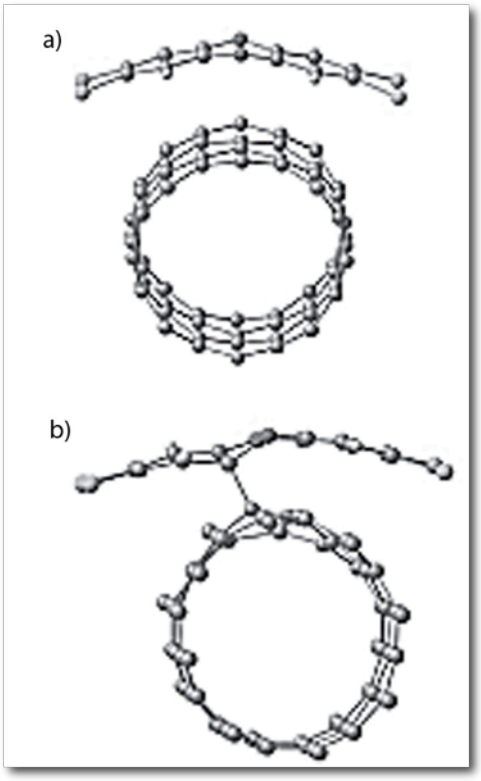


Figura 8. Representação de NTC funcionalizado, onde pode-se observar a) um grupo químico interagindo por influencia das forças de Van der Waals e b) outro grupo funcional ligado a parede do nanotubo, por ligações covalentes. (Fagan, 2007).

A funcionalização dos NTC é objeto de muita discussão na literatura sobre nanotubos (Zhang, 2008; Kharisov, 2009; Sánchez, 2013). Isto porque, uma alteração bem planejada da estrutura química do NTC, e consequentemente das suas propriedades, abre as portas para a verdadeira nanotecnologia aplicada. Além disso, o NTC é muito interessante para uso em aplicações médicas, que foram muito pouco exploradas, em função da dificuldade de integrar este material aos de origem biológica, ocasionado pela sua dificuldade de solubilizar em soluções fisiológicas. A não funcionalização dos NTC dificultam a dissolução e a dispersão na maioria dos solventes orgânicos ou inorgânicos devido sua longa estrutura, grandes dimensões moleculares e agregação intensa e, pode ser interpretado pelo organismo como hostil e ter um caráter tóxico (Fagan, 2007).

Já como reforço em polímeros (materiais compósitos), abre-se uma grande perspectiva, no uso de NTC, pois consegue-se com pequenas frações associar propriedades complementares à combinação. Em aplicações de engenharia que utilizam materiais compósitos, o uso de polímero como matriz é, sem dúvida, muito versátil pela simplicidade de manuseio, baixo custo e porque oferece uma extensa gama de aplicações aos mais diversos ramos da engenharia. A aplicação de polímeros e compósitos na indústria de transporte vem substituindo, com vantagens, alguns metais e cerâmicas. Está se chegando, porém, a um limite nas aplicações e processamentos que viabilizaram o emprego dos polímeros como aglomerante das cargas e fibras. Isto porque a fase polimérica é, frequentemente, a de menor resistência nestas combinações (Hull, 1987). Estudos e pesquisas atuais, trabalham com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas das resinas mais utilizadas para este fim. Neste contexto de aplicação, as resinas epóxi estão entre as principais resinas utilizadas na confecção de materiais estruturais de alto desempenho e responsabilidade. Suas propriedades mecânicas, físicas e químicas a tornam uma das melhores opções para confecção de materiais compósitos. A resina, no entanto, não possui propriedades semelhantes às cargas (fibras ou particulados) que ela encapsula, sendo esta, portanto, a região onde se dá o início das principais falhas destes materiais.

Por possuírem propriedades mecânicas singulares, os NTC, podem melhorar em muito as propriedades finais, quando associados a resina epóxi, produzindo-se um nanocompósito.

Os chamados sistemas de resinas, composto pelas resinas mais agentes de cura, são muito variados e oferecem uma gama muito grande de opções. O sistema usado epóxi / fenol formaldeído representa uma importante família de resinas usadas na construção aeronáutica, naval e automobilística, e melhorias em seu desempenho são sempre bem vindas, pois facultam redução de peso, economia de energia e melhoria nos desempenhos das estruturas. O composto 1,4-butanodiol-diglicidileter e fenol formaldeído (Novolac) com adição 2,2-dimetil-4,4-metileno-bis (cicloexalamina) é um isoforon diamina, utilizado como agente de cura que promove ligações cruzadas na cura da resina, conforme ilustrado na FIG. 9. Para a

preparação destas resinas, aminas polifuncionais constituem um importante grupo de agentes de cura em que a cadeia principal está totalmente saturada, mas possuem pontos de reticulação (sítios ativos) em grupos funcionais localizados em cadeias laterais e oferecem um sistema bi-componente com cura rápida à temperatura ambiente, baixa viscosidade e de fácil mistura, (Moreira, 2007; Huntsman, 2008) o que é imprescindível para adição e solubilização dos NTC.

A incorporação dos NTC à resina é promovida pela afinidade do epóxi e do fenol formaldeído com os grupos amina e deve ser realizada com o auxilio de uma molécula de acoplamento como 3-APTES (3-amino-propil-tri-etoxi-silano), conforme ilustrado FIG. 10, permitindo que o NTC fique ligado ao reticulado da resina por uma ligação covalente (Kathi, 2009). Isto é importante, pois uma mistura simples de NTC com o sistema de resina epóxi resultaria em um ancoramento mecânico dos NTC no reticulado, ou apenas na interação pela presença de forças de Van der Waals, que além de não serem muito ativas na superfície do NTC, não possuem a mesma energia que a ligação covalente nestas circunstancias. Trabalhos anteriores, como Kathi (2009), indicam que a adição física de NTC na mistura durante a preparação da resina não melhora suas propriedades, por conta da inércia química apresentada pela superfície estrutural do NTC.

O desafio é transferir para matriz as elevadas propriedades mecânicas dos NTC, aumentando as propriedades da resina epóxi sem torná-la frágil, garantindo que suas demais propriedades melhorem ou permaneçam inalteradas.

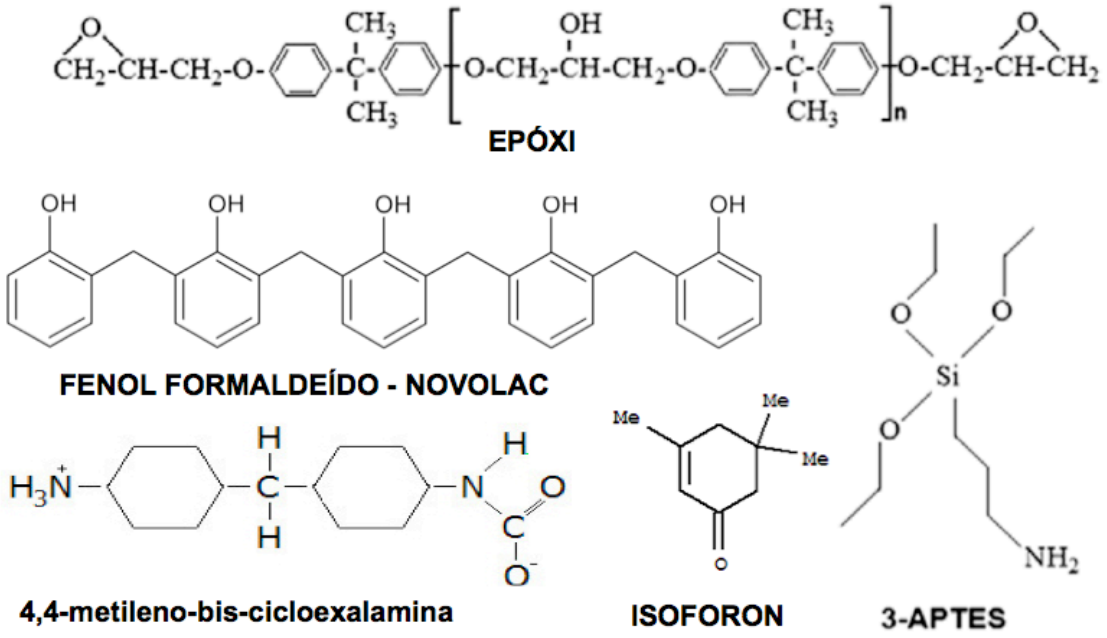


Figura 9. Representação das moléculas de epóxi, fenol formaldeído (Novolac), 4,4-metileno-bis-cicloexalamina, isoforon e 3-amino-propil-tri-etoxi-silano (3-APTES), substâncias usadas na preparação dos corpos-de-prova. (Kathi, 2009; Huntsman, 2008).

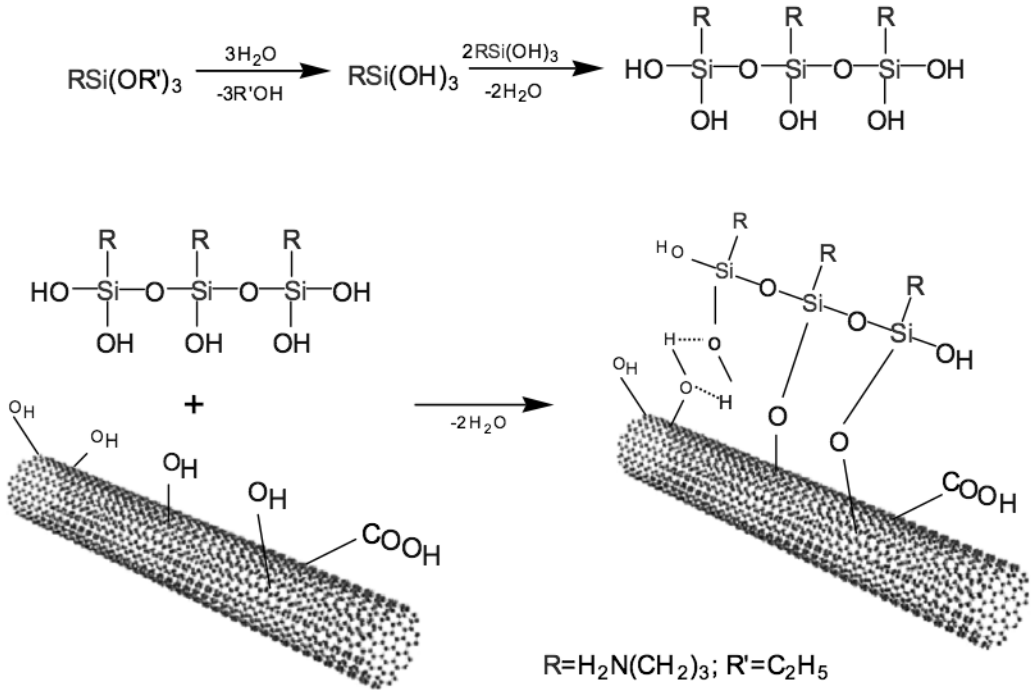


Figura 10. Esquema da sequência de funcionalização dos nanotubos de carbono com poliamidoamina e 3 aminopropiltrietoxisilano (Kathi, 2009).

Portanto, são necessários tratamentos que alterem a superfície do nanotubo possibilitando sua interação. Faz-se a preparação da superfície em duas etapas, primeiro a oxidação acida sulfo-nítrica, que gera ligações de grupos carboxílicos, hidroxilas ou ácidos sulfônicos na superfície. Essas alterações são “defeitos” na camada externa, que geram sítios ativos, permitindo o NTC reagir com outras substâncias químicas (Kathi, 2009; Rhee, 2009; Lee 2009; Yuan et al. 2009). Em seguida faz-se a funcionalização, que adiciona um silano, que servirá de acoplamento entre o NTC e a resina, mudando-se o caráter químico da superfície do NTC, por intermédio de um grupo funcional.

3.3 Compósitos

A adição de cargas, de qualquer natureza, aos polímeros pode melhorar muitas de suas propriedades. Como estas associações, frequentemente, geram materiais com propriedades e comportamentos superiores aos originais, propôs-se que estas combinações fossem estudadas como materiais compósitos.

Uma definição genérica para materiais compósitos, segundo Mazundar (2002) “São a associação criteriosa de dois ou mais materiais, de diferentes características e propriedades, objetivando-se se um novo material com desempenho único, que seja diverso ou superior aos materiais de origem”, grifo do presente autor. Hull (1987), de uma forma complementar, observa que os materiais compósitos devem: 1) Consistir de dois ou mais materiais distintos separados física e mecanicamente; 2) Poder ser feito de tal forma, que na mistura dos materiais, a dispersão de um deles no outro, pode ser realizada de forma controlada obtendo-se suas propriedades maximizadas; 3) Apresentar propriedades superiores, e possivelmente únicas em alguns aspectos específicos, em relação aos seus componentes individuais.

O material compósito relacionado a este trabalho possui fases distintas: - uma fase descontínua, ou carga, que é responsável pelas características mecânicas ou químicas do material que se obtém da adição de partículas macrométricas, micrométricas ou nanométricas; - uma fase contínua, ou matriz, responsável pela proteção, união e, a mais importante de todas as características, a transmissão das

tensões entre as regiões de descontinuidade; - uma terceira fase de igual importância, conhecida como interfase, responsável pela união da fase matriz com a fase carga, também responde pela transmissão das tensões nas áreas de contato entre os substratos das matriz e da carga.

Os materiais constituintes da matriz podem ser de natureza cerâmica, metálica ou polimérica. A matriz polimérica é, sem dúvida, a mais versátil delas, pela simplicidade de produção, manuseio, baixo custo e porque oferece uma extensa gama de aplicações aos mais diversos ramos da engenharia.

Neste trabalho abordou-se a matriz nos materiais compósitos sob dois aspectos importantes, a interfase entre a matriz / carga e a coesão da matriz no comportamento mecânico do compósito.

O aspecto de interfase matriz / carga está relacionado com as teorias de adesão entre dois substratos, sendo um líquido e outro sólido. A adesão segundo Hull (1987) pode ser atribuída a cinco mecanismos:

- Adsorção e molhabilidade – a união de dois substratos depende da área de contato entre eles e das energias livres na superfície. A área está sujeita a rugosidade e as contaminações que podem impedir a afinidade entre eles. As energias livres estão relacionadas com as termodinâmica de coesão estrutural de cada material.
- Interdifusão - é a interação que um conjunto de macromoléculas realiza pela proximidade física e o seu entrelaçamento. A força da interação é resultado do tamanho da molécula, sua natureza química, forma e movimentação.
- Atração eletrostática - ocorre quando uma superfície é carregada positivamente e a outra negativamente.
- Adesão mecânica - ocorre com o ancoramento ou embricamento mecânico ocasionado pela interpenetração das rugosidades dos substratos.
- Ligações químicas - de especial importância para os compósitos, se dá pela utilização de moléculas de acoplamento, que podem se unir a materiais de naturezas químicas diversas, criando ligações fortes entre

os substratos.

A coesão da matriz, é a resistência que o polímeros exerce diante de uma solicitação, está relacionada as suas propriedades e ao comportamento mecânico dos polímeros. As propriedades poliméricas dependem das ligações covalentes intra e intermoleculares, da natureza química, da forma e tamanho das macromoléculas e do seu arranjo estrutural. Polímeros possuem, em sua maioria, uma energia de ligação inferior a dos óxidos ou metais, que constituem a maioria das cargas. Se feita em condições criteriosas, a inserção de nanopartículas de NTC, na matriz polimérica pode aumentar seu módulo de elasticidade, sua temperatura de transição vítrea e a sua rigidez, sendo esta última a característica com maior influência nas propriedades que se deseja melhorar (Cui, 2013).

A inserção de nanopartículas aos polímeros além de melhorar algumas de suas propriedades, o faz com menores concentrações pois sua área superficial é maior do que as partículas micrométricas, (Guo, 2007). Mas a coesão da resina também está relacionada em como as nanopartículas se dispersam no epóxi, sua concentração, adesão interfacial e sua impregnação (Gkikas, 2012; Cui, 2013).

Problemas de dispersão podem ser resolvidos com aquecimento, misturador, agitação por ultrassom e o uso de dispersantes químicos, o que algumas vezes prejudica a adesão da carga (Song, 2005). A coesão do polímero, neste caso a resina epoxi, pode ser melhorada com a adição de uma carga. Não só a simples adição à mistura, mas também está relacionada a adesão dos NTC a resina epóxi, que foi melhorada com a funcionalização. A funcionalização com o 3-APTES promove um melhor vínculo entre composto orgânico e o NTC e aumenta a dispersão do NTC melhorando sua solubilidade em meio orgânico (Kathi, 2009).

3.4 Micro-ondas

As micro-ondas são radiações ou ondas eletromagnéticas cujo espectro varia de 300 MHz a 300 GHz, frequências essas inferiores às radiações ionizantes. Radiações ionizantes são, frequentemente, ondas eletromagnéticas capazes de ionizar substâncias químicas através da quebra de ligações. Exemplos são o ultravioleta curto, raios X e raios gama. Este tipo de onda pode promover

degradação, danificar superfícies e matar organismos vivos. As micro-ondas são classificadas como radiações não-ionizantes, pois não causam esse tipo de efeito. As micro-ondas podem ser utilizadas para o aquecimento de materiais, neste caso o fenômeno ocorre de diferentes maneiras, dependendo se o material é condutor ou isolante térmico.

Se o material for condutor, o campo magnético irá causar o movimento dos elétrons e produzirá corrente elétrica. Se o material oferecer alguma resistência, esta O campo magnético provocará o aquecimento por efeito resistivo do mesmo. Em materiais isolantes não há movimento de elétrons, o que ocorre é a orientação elétrica dos dipolos das suas moléculas devido à indução eletromagnética. Essa orientação é variada constantemente já que a grande frequência das ondas eletromagnéticas causará uma rápida e constante variação do campo magnético. É esta variação de dipolos que causará, uma agitação molecular e o consequente aquecimento do material isolante.

As características de aquecimento de algum material exposto a micro-ondas são dependentes de suas propriedades dielétricas. A habilidade de uma substancia de converter energia eletromagnética em calor, em uma dada frequência e temperatura, é determinada pelo fator de dissipação (tg δ). O fator de dissipação é dado pela razão entre a perda dielétrica (ε") e a constante dielétrica do material (ε'). Quando se aplica uma voltagem alternada em um capacitor com dielétrico, a corrente que circula pelo circuito terá tanto componentes em fase com a tensão (chamada de reais) quanto componente fora de fase (denominadas imaginários) ambas causados pela perda resistiva ou absorção dielétrica. Essa perda é expressa então pela razão entre a corrente fora de fase e a corrente em fase, a essa razão chama-se de fator dissipação ou perda dielétrica, também muito conhecida como tangente de perda, tg δ = ε"/ε' . Como exemplo do que foi dito, temos como resultado diferentes aquecimentos para diferentes materiais em consequência da maior ou menor interação entre ondas eletromagnéticas e as substancias. Alguns valores de constante dielétrica, indicativos da maior ou menor interação, são encontrados na Tab. 1.

Tabela 1. Valores de constante dielétrica para algumas substâncias, onde os maiores valores indicam maior absorção de micro-ondas.

	Constante dielétrica (ε')
Ácido nítrico	40
Ácido sulfúrico	100
Teflon (PTFE)	2,1

A perda dielétrica indica a eficiência com que a radiação eletromagnética é convertida em calor. E a constante dielétrica descreve a capacidade das moléculas de serem polarizadas pelo campo magnético. Quanto maior for o fator de dissipação, mais a substancia absorverá radiação e consequentemente mais rápido será o aquecimento.

Esse método de aquecimento via micro-ondas já tem sido empregado em algumas sínteses orgânicas e, além de ser mais rápido, é ainda vantajoso em outro sentido. Como o calor fornecido ao sistema tradicionalmente é de fonte externa – banho-maria, por exemplo, este tem de penetrar em vários materiais até aquecer o meio reacional. Resulta em que a temperatura do recipiente seja maior que a da reação. Portanto, é um método comparativamente lento, ineficiente e com perdas na transferência de energia (Strauss, 1995; Hamelin, 2002; Olofsson, 2004; Gabriel, 1998).

Enquanto o método via micro-ondas produz eficiente aquecimento interno do recipiente, ou seja, aquece o meio reacional. Isso ocorre, pois as micro-ondas agitam as próprias moléculas da reação (solventes, reagentes, catalisadores). A FIG. 11 apresenta esta comparação entre as temperaturas dos recipientes.

Nos processos químicos envolvendo altas constantes dielétrica, como é o caso do carbono, as micro-ondas podem ter um papel importante, pois são absorvidas pelos NTC, melhorando a eficiência dos processos de aquecimento. Em muitas etapas, os processos podem acelerados quando expostos às micro-ondas. O emprego de micro-ondas é usado para fins de aquecimento de soluções ou preparados, ou seja, as micro-ondas não interferem diretamente nas reações químicas, mas fornecem as condições para haver um melhor rendimento das

mesmas (Baghurst, 1991; Stuerga, 2002; Mingos, 2004).

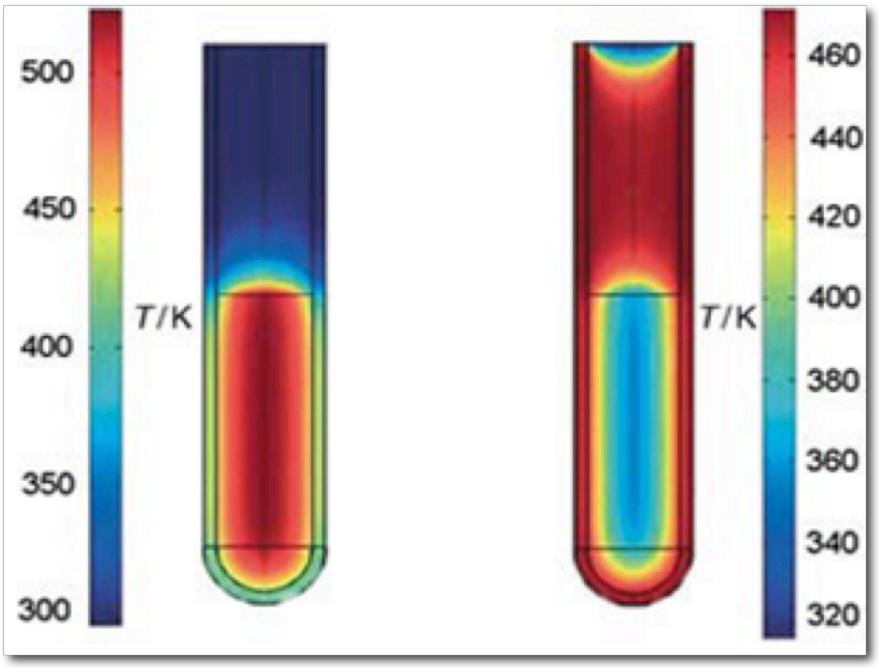


Figura 11. Inversão do gradiente de temperatura, entre o aquecimento via micro-ondas por 1 min (esquerda) e do tratamento com banho-maria (direita). As micro-ondas aumentam a temperatura no material a ser aquecido, enquanto que o banho-maria primeiro provoca o aquecimento da mistura em contato com o recipiente, para depois então aquecer o material (Schanche, 2003).

4 Materiais e métodos

O uso de NTC como reforço estrutural de uma matriz polimérica só é viável se forem resolvidos dois problemas básicos referentes aos NTC: a reatividade superficial dos NTC, para que eles possam interagir com o polímeros, e a dispersão homogênea dos NTC na matriz polimérica.

Os nanotubos de carbono de camadas múltiplas, usados neste experimento, foram obtidos do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram produzidos via deposição química de vapor, têm diâmetro entre 10 a 30 nm, comprimento de 200 nm e pureza acima 95%.

4.1 Oxidação

Um dos métodos mais utilizados para preparação das superfícies dos NTC, permitindo que estas se tornem reativas, uma vez que as ligações das paredes dos NTC muito estáveis quimicamente, é o tratamento de sua superfície com ácido HNO_3 e H_2SO_4 (Tasis, 2006), onde são criados os grupos carboxila e hidroxila. Este tratamento inicialmente executado em um sistema fechado com condensador e refluxo por dez horas. No presente trabalho, este sistema fechado foi substituído por aquecimento em micro-ondas em um frasco fechado de politetrafluoretileno, por 10 minutos, pela sua eficiência.

Os seguintes reagentes foram usados sem nenhuma purificação adicional: ácido sulfúrico, ácido nítrico, acetona e etanol PA. A oxidação por meio convencional foi realizada com 0,5 g de NTC dispersos em 50 mL de solução de H_2SO_4/HNO_3 3:1 (v/v) a 55 °C por 9 horas. Então, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com 10 mL de solução de água/acetona 1:1 (v/v). O produto filtrado foi seco em uma mufla por 10 horas. Chamar-se-á essa amostra de oxidação convencional - OC.

Na oxidação via micro-ondas, 0,25 g de NTCCM foram dispersos em 5 mL de solução de H_2SO_4/HNO_3 3:1 (v/v). Colocados em um forno de micro-ondas tipo Microwave Labstation, modelo Milestone ML 1200 Mega em vaso de 100 mL de politetrafluoretileno com a tampa em polieteretercetona, por diferentes tempos de reação e potência, com o objetivo de determinar qual potência e tempo de exposição forneceriam um melhor rendimento ao processo.

As amostras oxidadas via micro-ondas foram denominadas OM. Chamou-se de OM10-150 a amostra com tempo de reação de 10 minutos, a potência de 150 W, OM20-150 a amostra com tempo de 20 minutos, a potência de 150 W e OM10-300 a amostra com tempo de reação 10 minutos a potência de 300 W . Todas as amostras foram resfriadas por 30 minutos ao ar. Inicialmente a solução de NTC foi filtrada e lavada com 10 mL de solução de água/acetona 1:1 (v/v). O produto filtrado foi seco em mufla por 9 horas a 100 °C.

Em uma etapa posterior, a solução após a oxidação, foi centrifugada e lavada com 10 mL de solução de água/acetona 1:1 (v/v) e seca em mufla por 9 horas a 100 °C. A remoção do processo de filtração se deu pela enorme quantidade de perdas de matéria prima (50% em alguns do casos) e elementos filtrantes. Todas as etapas foram confirmadas por análise de infravermelho.

4.2 Funcionalização

A escolha do silano depende da matriz polimérica que será utilizada (PROSIL,1987). Os silanos podem ser representados pela fórmula: R – (CH_2) – $Si(OR')_3$. O grupo orgânico (R) pode variar incluindo grupos epóxi, amino, vinil, mercapto, polisulfido, entre outros grupos orgânicos. Há também diferentes grupos hidrolisáveis (OR) como cloro, metoxi e etoxi. Em trabalhos anteriores com NTC (Vast, 2004; Ma, 2006) o $(OR')_3$ é geralmente um trimetoxi $(OCH_3)_3$ ou trietoxi $(OC_2H_5)_3$, que é facilmente hidrolisável formando um trisilanol. Este grupo reage prontamente com os grupos hidroxil formados na superfície dos NTC oxidados. Enquanto que o R correspondente ao aminopropil e tem grande afinidade com as resinas epóxi (Kathi, 2009) que é a base da matriz utilizada neste trabalho. A escolha do silano recaiu sobre 3-aminopropiltrietoxisilano, que tem suas propriedades apresentadas na Tab. 2.

Tabela 2. Propriedades do silano utilizado no presente trabalho.

Nome	3-aminopropiltrietoxisilano
Grupo funcional	AMINO
Fórmula	$(C_2H_5O)SiC_3H_6NH_2$
Massa molecular	221,4 g/mol
Massa específico	0,98 g/cm^3
Ponto de ebulição	217 °C
Pureza	99,99 %
Fabricante	Sigma Aldrich

De acordo com o fabricante a quantidade de silano deve ser de 0,5% a 2,0% em massa de material inorgânico.

A funcionalização foi realizada pela dissolução de 0,20 g de NTC, em massa, em 50 mL de etanol via ultrassonificação por 30 minutos. Então acrescentou-se 0,5% de 3-aminopropiltrietoxisilano mantendo-se a agitação por 4 horas entre 55 ˚C a 60 °C. O produto foi então centrifugado e lavado com água seguido por lavagem com acetona e seco em mufla por 20 h a 80 °C. Esta amostra foi chamada de funcionalizada.

4.3 Compósitos

A designação de material **compósito**, neste trabalho, será atribuída a mistura da resina com a fibra de carbono (Anexo3), estando a resina com NTC ou não. Na seção a seguir será comentado a adição de NTC à resina, a qual será neste trabalho chamada de nanocompósito.

Para os ensaios foram produzidas duas placas com 6 camadas de tecido de fibra de carbono 0/90°, com 0,35 mm de espessura em cada camada, por laminação manual. Após a laminação colocou-se uma camada de tecido de polimamida revestido com tetrafluor-etileno (*peel ply*), para retirar o excesso de resina, e

colocadas entre duas placas de vidro com10 kg de peso sobre elas para manter a planicidade das placas. Optou-se por este procedimento pois ele permite produzir placas com espessura constante, planas, com baixo teor de defeitos (para o experimento de comparação) e simplifica o processo, uma vez que a adição de NTC, aumenta a viscosidade da resina e necessita de ultrassonificação depois de adicionado o endurecedor.

Em um das placas utilizou-se resina conforme fornecida pelo fabricante, na outra placa a resina utilizada foi prepara com 0,5 % de NTC em massa. Os corpos de prova foram cortados como serra de disco diamantada e ensaiados para o limite de resistência a tração, ASTM D3039M-08, limite de resistência a flexão, ASTM D790, e impacto, ASTM D6110-08.

4.4 Nanocompósito

Os materiais nanocompósitos podem ser definidos como sendo materiais compósitos onde, em ao menos uma das fases, uma das dimensões deve ser menor que 100 nm (Ajayan, 2003), especificamente neste trabalho designação de **nanocompósito** será atribuída a mistura da resina mais os NTC, sendo estes oxidados ou funcionalizados.

A resina utilizada para a matriz foi uma fenol / epóxi com de aplicação aeronáutica, onde suas propriedades mecânicas podem ser observadas na Tab. 4. A opção pela resina se deu com o objetivo de poder incrementar as propriedades deste material, utilizado para construção e reparo de componente aeronáuticos e verificar se o processo pode ser realizado em um sistema misto de resinas. Optou-se pela resina Araldite® (LY5052) e um endurecedor Aradur® (5052CH), obtidos da marca Huntsman . A resina escolhida apresenta uma baixa viscosidade que favorece a mistura e solubilização das cargas, um longo tempo de trabalho mesmo depois da adição do endurecedor e a possibilidade de ser dissolvida em etanol o que possibilita uma melhor dispersão dos NTC. A composição e algumas das propriedades da resina e do endurecedor estão descritos nas Tabs. 3 e 4.

Tabela 3. Composição da resina epóxi Araldite® LY 5052 e endurecedor Aradur® CH 5052.

Componente	**Proporção em massa %**
Aradur® CH 5052	
2,2-dimetil-4,4 metilenbis(cicloexalamina)	50-56
Isoforon diamina	30-42
Tris(dimetilaminometil) fenol	1-7
Araldite® HY 5052	
1,4-butanodiol- diglicidileter	34-42
Phenol-novolak-epoxidharz	60-72

Tabela 4**.** Propriedades da mistura da resina epóxi Araldite® LY 5052 e endurecedor Aradur® CH 5052

Proporção da mistura Araldite® LY5052 / Aradur® CH 5052	100/38 (massa)
Viscosidade a 25 °C (ISO 12058-1)	1150 - 1350 (cps)
Condição de cura	8 h - 80 °C
Limite de resistência a tração	84 - 86 MPa
Limite de resistência a flexão	116 - 122 MPa
Tenacidade a fratura	0,77 - 0,82 MPa m^{-2}
Módulo de elasticidade	3000 - 3200 MPa
Temperatura de transição vítrea 1 dia 23 °C + 8 h 80 °C	112 - 116 °C

Para a preparação do material nanocompósito, utilizou-se 0,2 % e 0,5% em massa, em relação a resina mais endurecedor, de NTC oxidados e funcionalizados, foram dispersos em 100 mL de etanol anidro PA. A mistura foi agitada por 30 minutos, onde utilizou-se um banho de ultrassom, com frequência de 40 kHz a 400 kHz, para não permitir que os NTC se agrupassem. Então, 100 mL, da resina Araldite LY 5052, foi gotejada na solução de álcool e nanotubos. Na sequência, foi realizada a evaporação do etanol a 70 °C com a agitação mecânica e aquecimento da solução durante duas horas, seguido da exposição ao vácuo durante mais 30 minutos.

Após resfriada a temperatura ambiente, a mistura de resina mais NTC, foi submetida ao ultrassom durante um período de 60 minutos e adicionou-se o endurecedor, Aradur CH 5052, na proporção 38:100 de resina, em massa. Após a mistura manual dos componentes até a homogeneização, colocou-se novamente no ultrassom por 30 minutos, melhorando a dispersão dos NTC, misturando melhor a resina e reduzindo as bolhas absorvidas durante o processo.

A mistura foi vazada em molde de silicone, com o formato dos corpos de prova, e curada por 24 h a temperatura ambiente e, pós-curada em estufa, à 80 °C durante 10 h.

4.5 Cura da resina

A cura da resina é um fenômeno bastante complexo, que representa modificações químicas e físicas de uma mistura resina endurecedor. Este processo se dá através da reação da resina e o endurecedor, gelificando e depois vitrificando a mistura. A reação é frequentemente exotérmica, e corresponde a criação de ligações cruzadas entre as moléculas, aumentando o reticulado. Reticulamento corresponde ao aumento da massa molar do polímero e consequentemente da sua viscosidade. O aumento da viscosidade diminui a difusão molecular levando ao estado de gelificação e posteriormente a sua vitrificação. Assim o material vitrificado mantém sua forma após a moldagem. Segundo Costa, 1999, a cura não é limitada a uma única reação química e o mecanismo obedece a duas categorias gerais: a de ordem *n*, a *autocatalítica* ou ambas. Ocorre porem, que o aumento da viscosidade

diminui a difusão das moléculas no interior da mistura, no final das reações, quando o sistema vitrifica, uma grande quantidade de radicais livres e ligações insaturadas permanecem sem reagir. Este sistema necessita de uma pós-cura para que se obtenha todas as propriedades possíveis à resina final. A pós-cura se dá quando se aquece o sistema de resina já vitrificada, acima da temperatura de transição vítrea. Retoma-se a difusão molecular intensificando as interligações, aumentando a densidade do reticulado até um novo patamar de vitrificação, caracterizado por uma outra temperatura de transição vítrea, que considera-se uma cura plena. Sabe-se porém, que não é possível atingir 100% da ligações cruzadas possíveis para um sistema, mas na prática consegue-se maximizar as propriedades das resina para a aplicação que se destina. A pós cura também elimina tensões internas residuais geradas, pelo rápido crescimento da massa molar e interação entre as macromoléculas, permitindo que elas se reacomodem.

A mistura resina Araldite LY 5052 mais endurecedor Aradur CH 5052, em todos os experimentos foram curados à temperatura ambiente por 24 h. Na sequência realizou-se uma pós-cura, em estufa, com circulação de ar forçado, mantendo temperatura homogênea em toda a estufa, com precisão +/- 1 ^{0}C, por 80 °C durante 10 h. A temperatura foi elevada um grau por minuto, a partir de 25 °C, e após o tempo de cura os corpos-de-prova resfriaram dentro da estufa até a temperatura ambiente.

4.5.1 Cura da resina por micro-ondas

Neste experimento utilizou-se um forno de micro-ondas para realizar a cura da resina. Optou-se por este método por três motivos:

1- O processo de micro-ondas é muito eficiente no aquecimento de substâncias, pois aquece o material e não o recipiente.

2- Durante o processo de aquecimento por micro-ondas ocorre a cura e pós cura das resinas, justificado pelo maior aquecimento localizado.

3- Em particular, os NTC são eficientes absorvedores de micro-ondas.

A mistura de resina e catalisador foram homogeneizadas à mão em um becker de polipropileno com o auxílio de um haste de madeira. Esta mistura foi imediatamente despejada nos moldes de politetrafluoretileno e estes foram colocados no micro-ondas para processo de cura. Os testes foram efetuados variando o tempo de permanência parcial (10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 2 min), com intervalos de 1 a 3 minutos, e a potência (50 W, 100 W, 300 W).

Para aumentar a eficiência da cura, através da homogeneidade da exposição às micro-ondas, construiu-se um forno tipo corneta. Esta corneta confeccionada em chapas de alumínio soldadas, da serie AA 3000, possuem 2,2 m de altura, em forma de tronco de pirâmide, com o gerador de micro-ondas na parte superior e um aparelho de ultrassom de 29 cm por 35 cm, na parte inferior, como visto na Fig. 12-A. Na parte inferior, junto com as amostras, foi colocado um aparelho de ultrassom com uma solução de vaselina líquida em seu interior. O molde foi colocado nesta solução, sem submergir na solução. As micro-ondas foram geradas pelo Magnetron acoplado ao sistema. Este forno tipo corneta tem por objetivo a cura mais homogênea da resina epóxi enquanto o molde é agitado por ultrassom.

Na câmara do forno, foi adicionado um misturador de módulos do lado oposto ao de saída das micro-ondas. O misturador de módulos é um conjunto de pás que tem a função de dispersar e homogeneizar a distribuição das micro-ondas dentro do forno.

A princípio, foi testado utilizando somente o ultrassom juntamente com a cavidade da corneta como visto na Fig. 12-A. Posteriormente, a corneta foi ligeiramente modificada adicionando-se o misturador de módulos, como visto na Fig. 12-B. Por último foram feitos testes com a placa de carbeto de silício para auxílio na homogeneidade da temperatura do molde, assim evitando os pontos de concentração de calor. Como o composto de carbeto de silício possui uma constante dielétrica alta (ε >40) é absorvedor de micro-ondas, neste experimento funcionou como trocador de calor, pois transferiu a energia absorvida para os materiais com os quais estava em contato. Ainda desta forma não se obteve um cura homogênea para a resina.

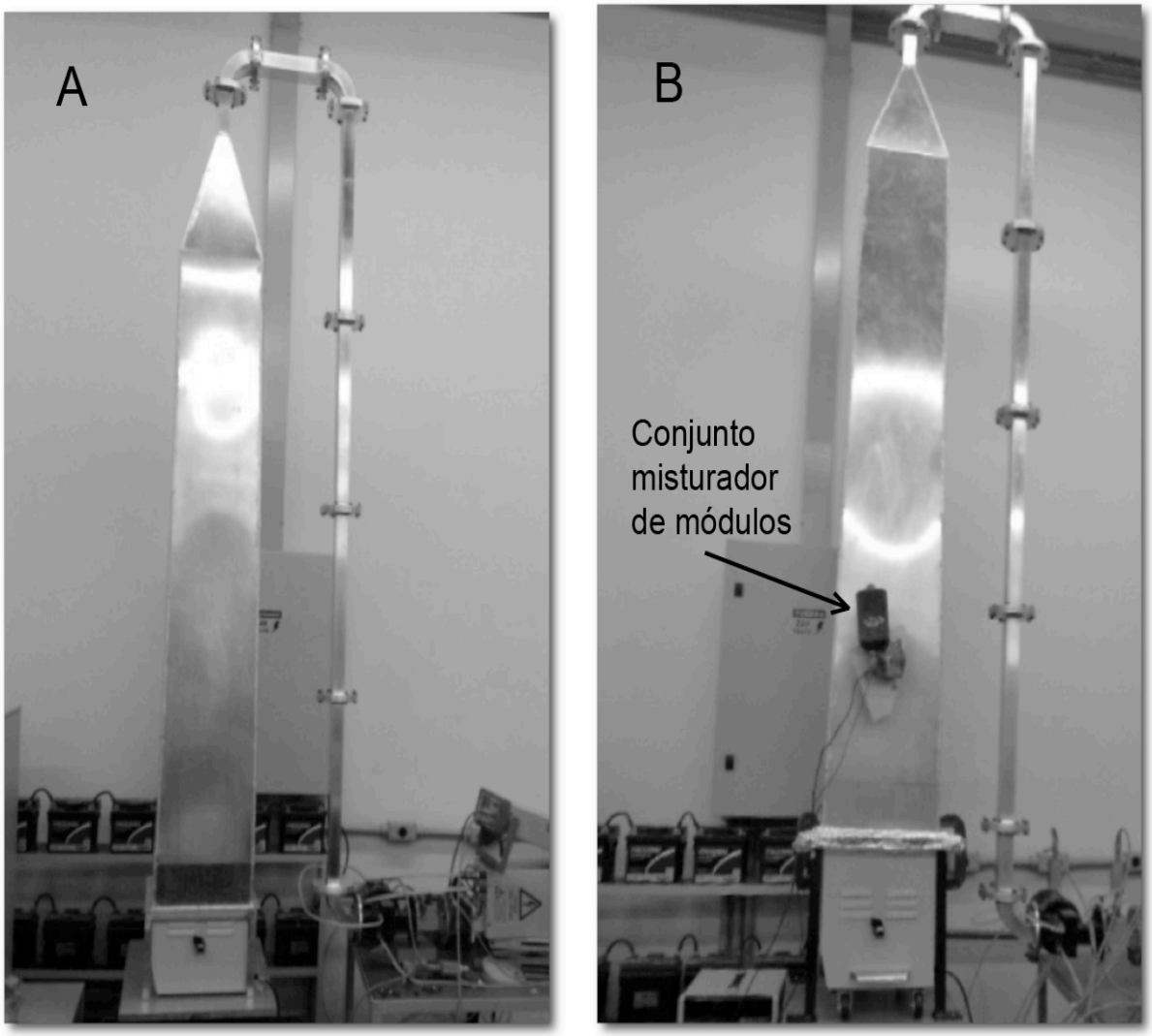


Figura 12.. A) Forno tipo corneta, para melhorar a homogeneização das micro-ondas e tendo como base o a aparelho de ultrassom onde se colocam os corpos-de-prova para cura. B) Na falta de homogeneidade construiu-se um misturador de módulos, um conjunto de pás rotativas que uniformiza a distribuição das micro-ondas.

São necessários ensaios complementares com os nanocompósitos para viabilizar a cura via micro-ondas ou ultrassom.

4.5 Caracterização

4.5.1 Ensaios mecânicos

Os ensaios para determinação da resistência ao impacto, limite de resistência à tração e flexão do nanocompósito foram realizados, nos laboratórios de ensaios mecânicos, da Escola de Engenharia Mauá do Instituto Mauá de Tecnologia, segundo normas como especificado a seguir e os corpos-de-prova foram confeccionados a partir das especificações descritas nas mesmas.

O ensaio de impacto consiste em destruir um corpo de prova, entalhado ou não, por um martelo pendular e medir a energia gasta ao romper o corpo-de-prova. Este ensaio foi realizado com um equipamento Tinius Olsen IT504 e está padronizado segundo várias normas mas utilizou-se a ASTM D6110-08, 2008, Fig. 13.

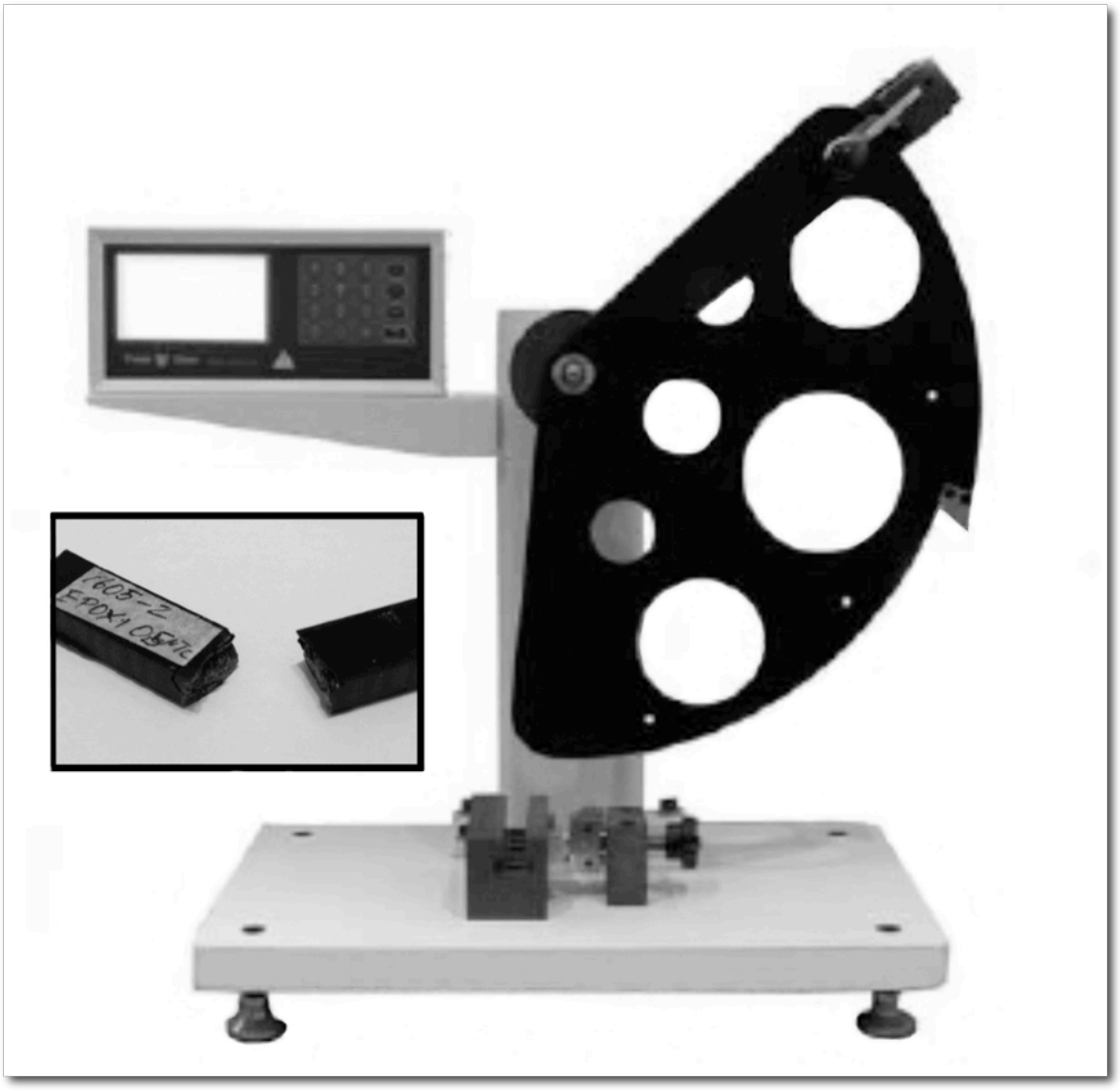


Figura 13. Equipamento utilizado para ensaio de impacto com detalhe do corpo de prova após o fratura (Tinius Olsen, 2013).

O limite de resistência à tração é obtido ao tracionar-se um corpo-de-prova, preso por duas garras, enquanto mede-se a força aplicada até sua ruptura. Este ensaio é padronizado segundo a norma ASTM 3039 e pode ser visualizado na Fig. 14.

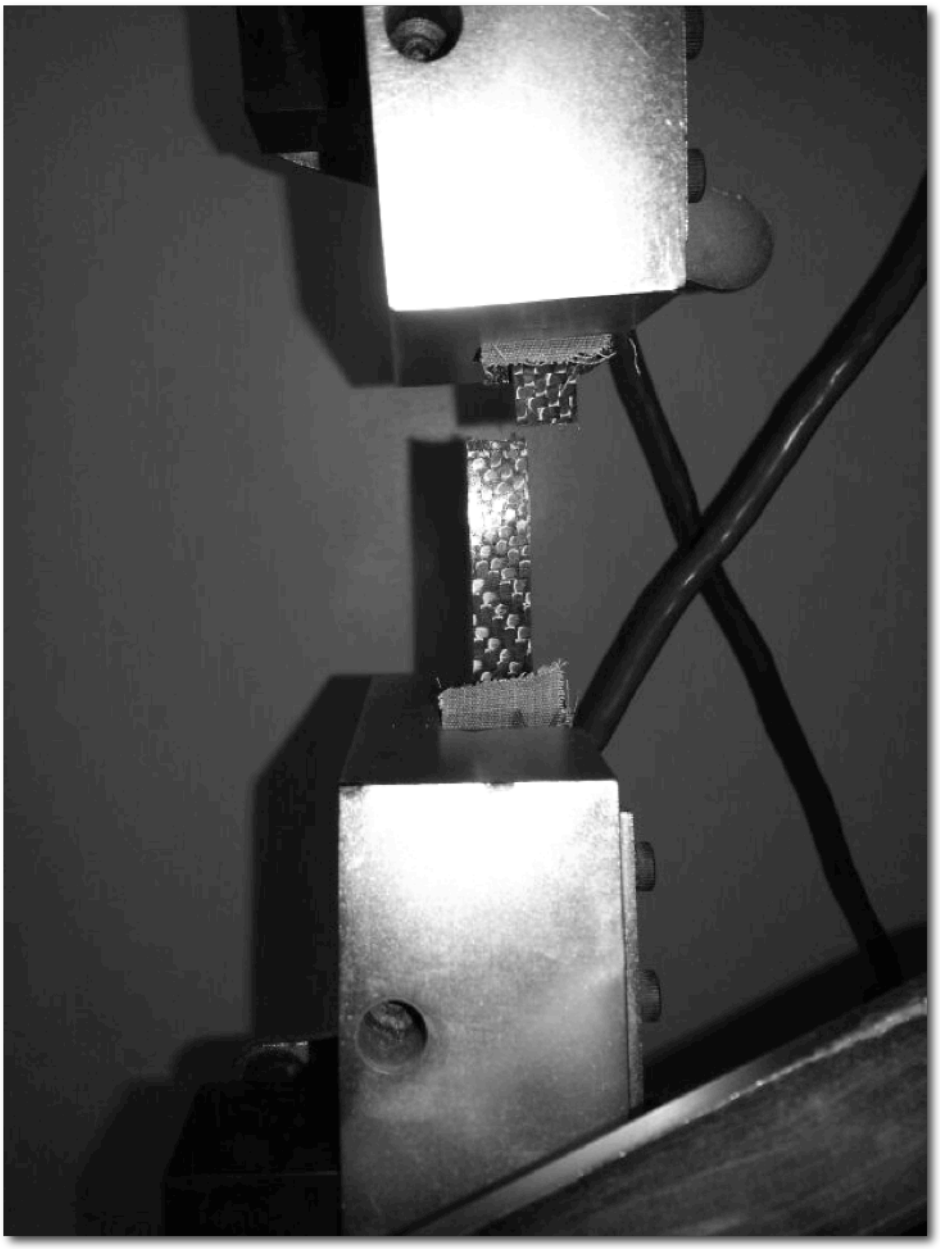


Figura 14 – Ensaio para determinação do limite de resistência à tração dos corpos de prova produzidos com fibra de carbono e resina fenol / epoxy.

O limite de resistência à flexão é obtido por uma barra de material apoiada sobre duas cunhas, e uma terceira deve comprimir o corpo-de-prova contra as duas primeiras até sua ruptura. Este ensaio é padronizado segundo a norma ASTM D790 e pode ser visualizado na Fig. 15.

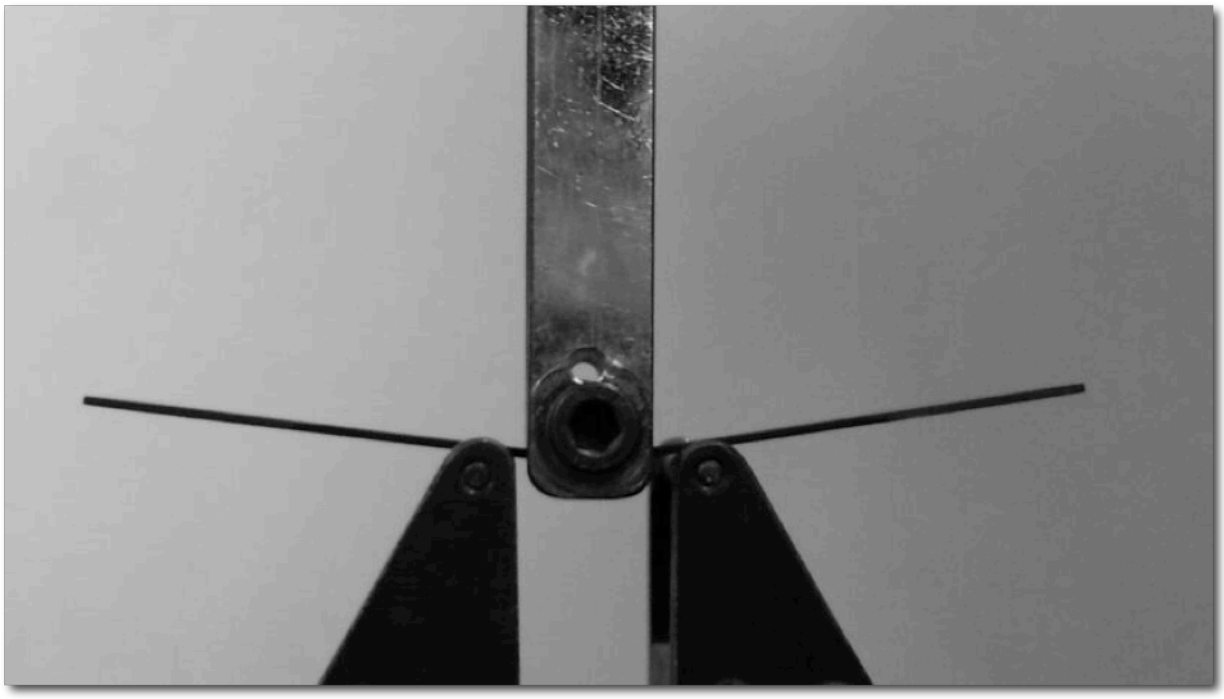


Figura 15. Ensaio para determinação do limite de resistência à flexão dos corpos de prova produzidos com fibra de carbono e resina fenol / epoxy.

Para garantir maior consistência estatística do experimento, para cada ensaio foram feitos cinco corpos-de-prova. Cinco deles feitos de epóxi *in natura* (usado como referência) e os outros cinco de resina epóxi com nanotubos oxidados e funcionalizados. Os corpos-de-prova foram moldados em uma placa de politetrafluoretileno usinada.

4.5.2 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier

Todas as amostras de NTC foram avaliadas segundo seu espectro de infravermelho, usando o equipamento Perkim Elmer, modelo Spectrum One. A espectro fotometria no infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica que trabalha quase que exclusivamente com ligações covalentes. Afim de se fazer uma análise de uma amostra, um feixe de radiação infravermelha passa pelo material variando em um comprimento de onda especifico (normalmente 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}), quando a energia da radiação eletromagnética é igual a da vibração da molécula, ela é absorvida, e a diferença entre a energia de um feixe que passa pela

amostra e um que não passa, é medida pelo equipamento. Em outras palavras, a amostra posicionada no equipamento, um feixe de luz passa através ou é refletido nela, em direção a um prisma e se decompõe sobre uma fotocélula acoplada a um sensor que mede as variações da corrente. Um programa compara a os dados do feixe de luz, emitido e o refletido, em uma biblioteca, e determina a qualidade e quantidade dos componentes da amostra. Desta forma é possível identificar ligações C=C, C=O, C=N, C-H, C-C, N-H,C-O, O-H, N-H e C-X(X=F, Cl,etc.). Quando o equipamento analisa a amostra gera uma curva característica, correspondente às ligações presentes na amostra, identificando a amostra.

Para as análises, as amostras do nanotubo de carbono *in natura*, oxidado e funcionalizado foram acondicionadas com pastilhas de KBr, com 1% em massa. Os gráficos são apresentados em porcentagem de transmitância (%T) por comprimento de onda (cm^{-1}).

4.5.3 Microscopia eletrônica

Microscópio eletrônico de varredura, é um equipamento que produz um feixe de elétrons termoionicamente através de um cátodo, e.g., de tungstênio e acelerado por um ânodo, o feixe é focalizado por bobinas e placas de deflexão sobre uma amostra. A interação entre o feixe e a amostra resulta, entre outros, na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X e ondas eletromagnéticas. As imagens obtidas das amostras, são na verdade, a conversão, por um programa, das energias emitidas pelos elétrons secundários e retroespalhados em imagens ampliadas em até 500.000 vezes. Como o feixe se projeta sobre a amostra de forma inclinada é possível visualizar uma imagem do relevo da superfície examinada. Quando os feixes atingem os elétrons das camadas mais externas dos átomos, estes são excitados, mudando seu nível energético e ao retornarem liberam a energia adquirida, no comprimento de onda do espectro de raios X característico de cada elemento químico. Um detector, instalado na câmara de vácuo do MEV, mede a energia associada a esse elétron, conseguindo assim qualificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra examinada. Esta técnica se chama espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS – sigla em inglês - *energy*

dispersive spectroscopy).

Os nanotubos e o material compósito foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipado com um modelo Quanta 600 FEG da FEI Company com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS).

4.5.4 Análise térmica e viscosidade

A DSC (DSC em inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica na qual se acompanha a variação de energia da amostra e da referencia durante o aquecimento. Se um gráfico, da temperatura da amostra em função do tempo, for feito e caso não ocorra nenhum fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta ascendente. Ocorre porem, que se houver a liberação de calor, por um processo exotérmico, ou a absorção, por um processo endotérmico, aparecerá uma inflexão na reta correspondente ao fenômeno observado. O equipamento consegue medir a energia envolvida no processo e quando associado a um espectrômetro infravermelho pode determinar qualitativamente os gazes liberados.

O compósito foi avaliado termicamente por calorimetria exploratória diferencial, Calorímetro Mettler-Toledo modelo 823 com fluxo de gás nitrogênio mantido a 50 mL/min, sendo que a faixa de temperatura usada variou de 25 ºC a 180 ºC, com taxa aquecimento de 25 ºC/min.

O ensaio de viscosidade foi realizado com a resina pura e com adição de 0,5 % de NTC, usada nos procedimentos finais para a produção do compósito fibra de carbono.

O ensaio de viscosidade foi realizado pela técnica do Copo Ford, que mede o tempo necessário para esvaziar um reservatório (copo), sob ação da gravidade, este procedimento baseia-se na equação de Poiseuille e mede a viscosidade cinemática do fluido. O ensaio foi realizado com o copo nº 4 segundo a norma ASTM D-1200 (1970) e seus resultados são medidos em centstokes (cSt).

5. Resultados e discussão

5.1 Oxidação

A análise química semi-quantitativa por espectroscopia de enregia dispersiva (EDS) no microscópio eletrônico de varredura, que pode ser vista na Tab. 5, apresenta a porcentagem em massa de cada elemento nas amostras oxidadas. Essas amostras foram processadas por diferentes tempos e sob diferentes potências de micro-ondas. É possível observar que o aumento da potência não beneficia a oxidação, portanto não foram realizados ensaios posteriores com a potência de 300 W. É interessante observar ainda que, nem mesmo o maior tempo de exposição às radiações de micro-ondas aumentam a quantidade de oxigênio das amostra. Sendo assim, foram utilizadas apenas as amostras oxidadas por 10 min a 150 W.

Tabela 5. Análise química semi-quantitativa obtida por (% massa) de cada elemento das amostras via EDS, em função do tempo de exposição e potência no micro-ondas.

	Amostras			
Elemento	OM10-150	OM20-150	OM10-300	Funcionalizado
C (%)	79,96	84,45	92,34	81,27
O (%)	15,50	12,65	6,02	11,72
S (%)	4,53	1,13	1,63	0,62
Si (%)				6,38

Observou-se que a oxidação realizada por micro-ondas não necessitou de agitação, diminuiu consideravelmente o tempo de reação, demandou menos energia e uma menor quantidade de solução ácida, quando comparada com a oxidação térmica convencional por aquecimento em ácido. Conseguiu-se ainda diminuir a quantidade de material em suspenção presente na solução de NTC, sem destruir sua estrutura, obtendo-se uma solução límpida. Quando os NTC foram submetidos ao tratamento de ebulição com ácidos uma grande quantidade de material negro

aparece em suspensão na solução, deixando-a turva, provavelmente decorrente de fragmentos de NTC. Estes fragmentos, também foram observados quando os NTC *in natura*, sem qualquer tratamento, foram dissolvidos em água, álcool ou ácido, provavelmente sendo fragmentos oriundos do processo de fabricação ou do tratamento de purificação.

Uma hipótese para explicar este fato, é que os restos de NTC da solução ácida, sendo aquecidos por ação das micro-ondas, podem estar novamente se ligando quimicamente ao corpo dos NTC, não restando fragmentos visíveis em suspensão, já que os NTC e os ácidos absorvem as micro-ondas facilitando o processo de recuperação das estruturas dos NTC, pois deslocam a reação no sentido inverso da oxidação (Kathy, 2009; Liu, 2007). Neste caso a radiação das micro-ondas passam a agir como catalisadores, facilitando as duas direções de reação e entrando em estado de equilíbrio. Desse modo, o tempo e a potência otimizados foram 150 W e 10 min.

Os NTC, oxidados e funcionalizados, foram avaliados por análise de espectrometria de infravermelho (EIV) para confirmação da oxidação, uma vez que pelas dimensões nanométricas poucos métodos são efetivos. A Fig. 16 apresenta o espectro de infravermelho correspondente a amostra de NTC *in natura*. De acordo com a literatura as bandas em 1600 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} correspondem à ligação entre carbonos (Kathy, 2009).

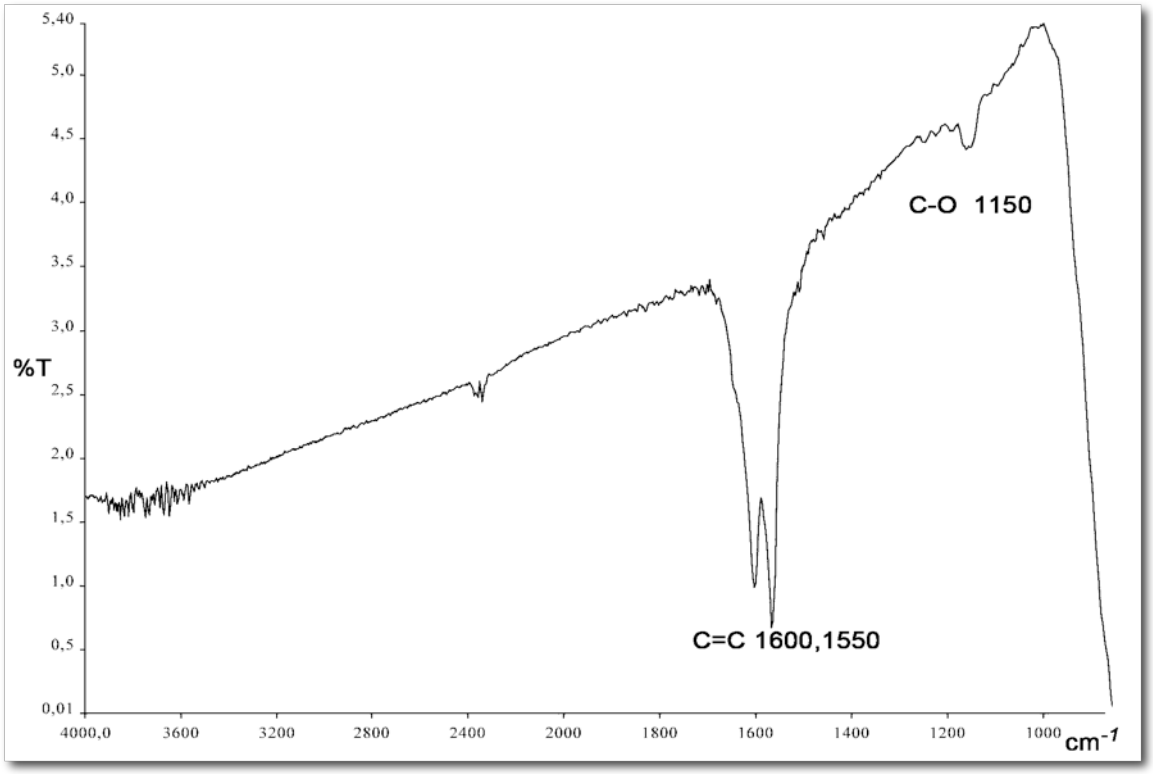


Figura 16. Espectro da amostra de NTC *in natura*, caracterizado em FT-IR, pela presença dos picos correspondente as ligações C=C (1550 cm^{-1} e 1600 cm^{-1}) e C-O (1150 cm^{-1}).

A Fig. 17 apresenta o espectro da amostra oxidada. É importante ressaltar que, tanto a amostra oxidada da forma convencional quanto a oxidada por micro-ondas mostraram o mesmo espectro de infravermelho. É possível observar, apesar da interferência, a presença de banda correspondente aos grupos hidroxila, o que caracteriza a oxidação.

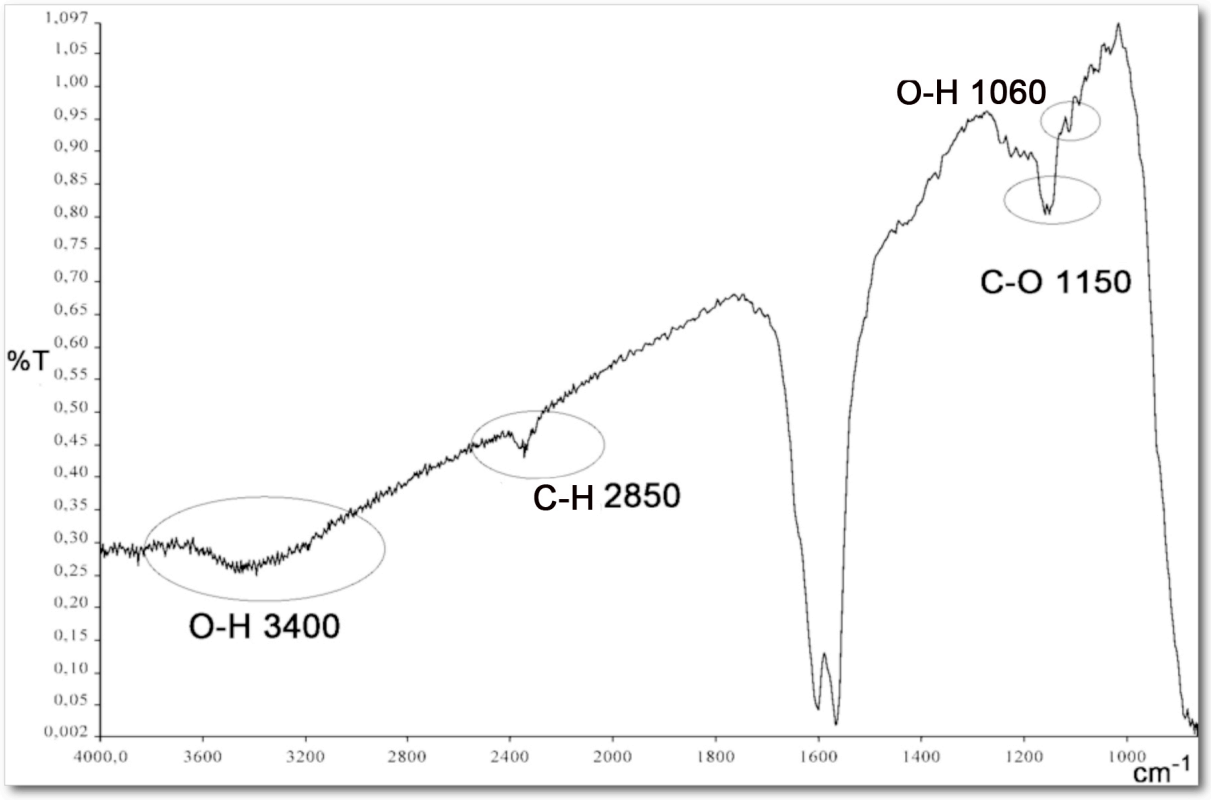


Figura 17. Espectro da amostra de NTC oxidado é caracterizado pela presença do pico em 1060 cm^{-1}, correspondente à ligação do tipo O-H.

O tratamento convencional promove a oxidação por meio do aumento da temperatura, presença de ácidos concentrados, longo período de reação e equipamentos específicos para os ácidos envolvidos. Enquanto a oxidação promovida pelas micro-ondas apresenta benefícios como remoção de impurezas, como carbono amorfo e resíduos de catalisadores, menor tempo de processo e menor quantidade de energia e reagentes para se obter o mesmo resultado.

5.2 Funcionalização

Os NTC funcionalizados foram também avaliados por análise de espectrômetro de infravermelho para confirmação da funcionalização, pela presença do pico a 795 cm^{-1} referente a ligação Si-OH, como pode ser visto na Fig. 18. Os espectros de infravermelho confirmam que o método utilizado foi bem sucedido, tanto em oxidar quanto em funcionalizar os NTC. A amostra funcionalizada tem um pico característico da presença de silício em 795 cm^{-1}.

Para verificar que o silano aumenta efetivamente a solubilidade dos NTC em compostos orgânicos, foi realizado um experimento bem simples como sugerido por Kathy (2009). Uma amostra de NTC *in natura* e outra funcionalizada foram misturadas ao etanol, agitadas com ultrassom por 15 min e deixadas em repouso por 10 min. Pôde-se observar que os NTC in natura precipitam enquanto os funcionalizados se mantêm em solução, indicando um aumento de solubilidade em solvente orgânico, Fig. 19. Isto demonstra que o silano está recobrindo os NTC, deixando suas extremidades amino-propil exposta, dando um caráter orgânico à estrutura.

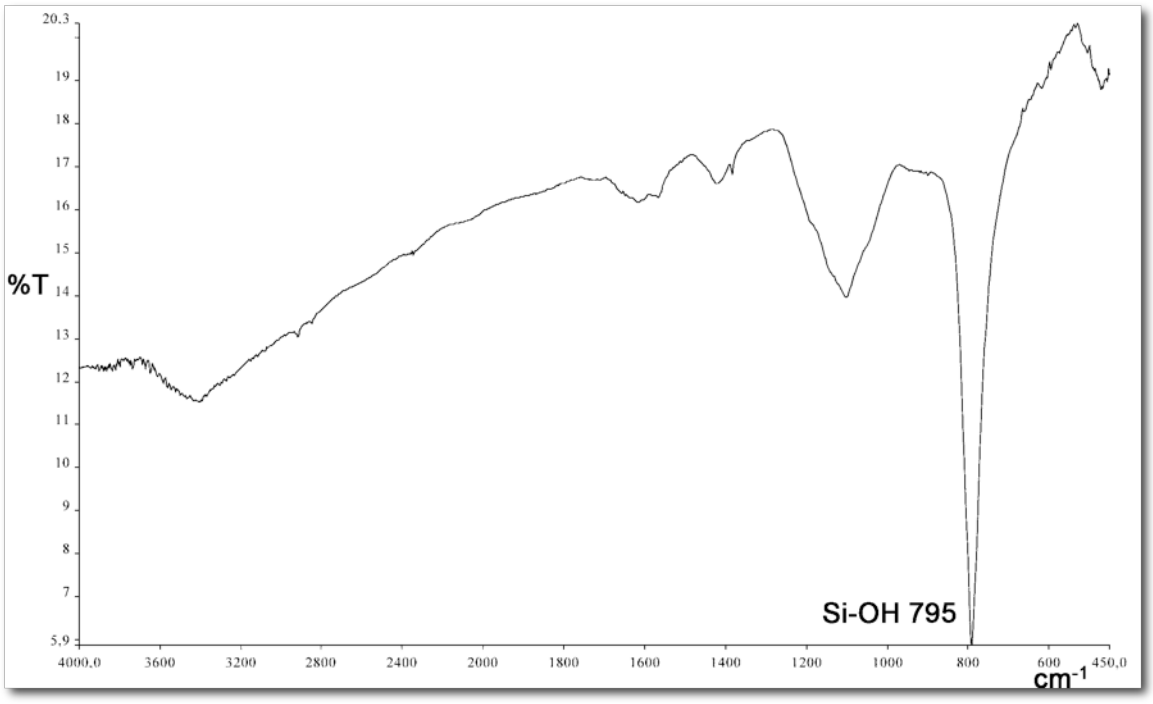


Figura 18. Espectro da amostra de NTC oxidada e funcionalizada, caracterizado pela presença do pico Si-OH (795 cm^{-1}).

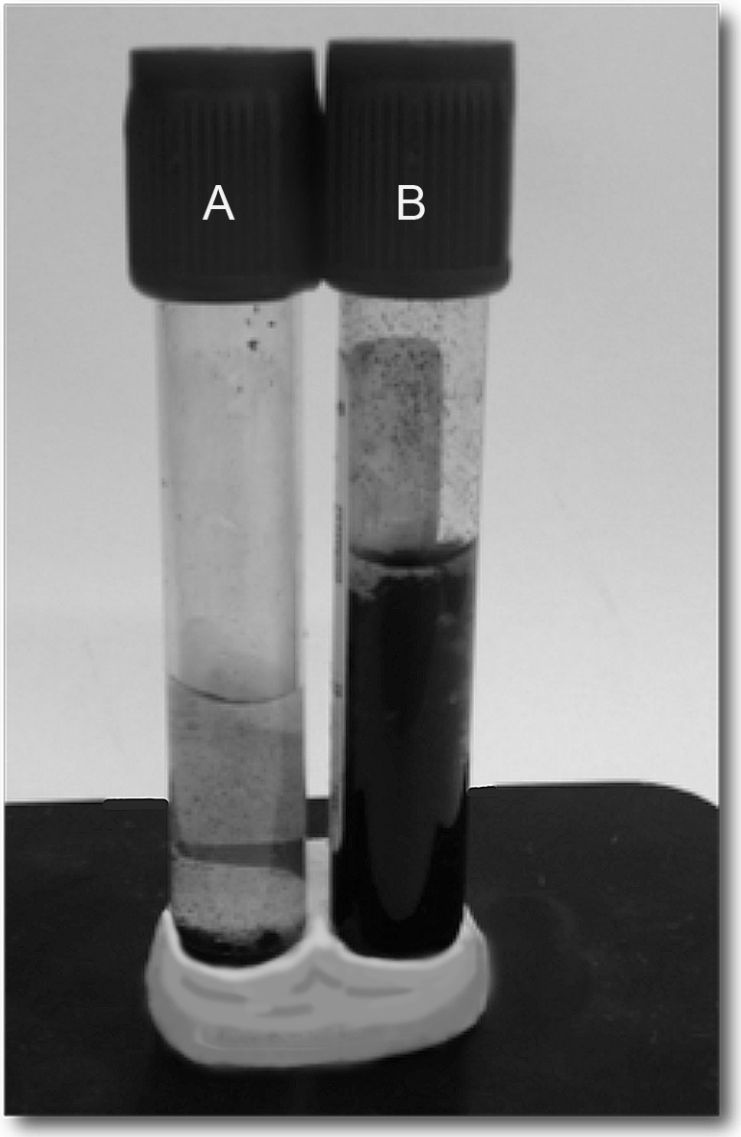


Figura 19. Pode-se observar que após 10 min no ultrassom, os nanotubos *in natura*, permanecem no fundo do frasco A, indicando que não dispersaram, e em suspensão, no frasco B, onde a funcionalização melhora a sua solubilidade em solventes orgânicos.

Para efeito de comparação todas as leituras de espectrometria por infravermelho foram colocadas lado a lado na Fig. 20 e pode-se ver a evolução dos processos sobre os NTC.

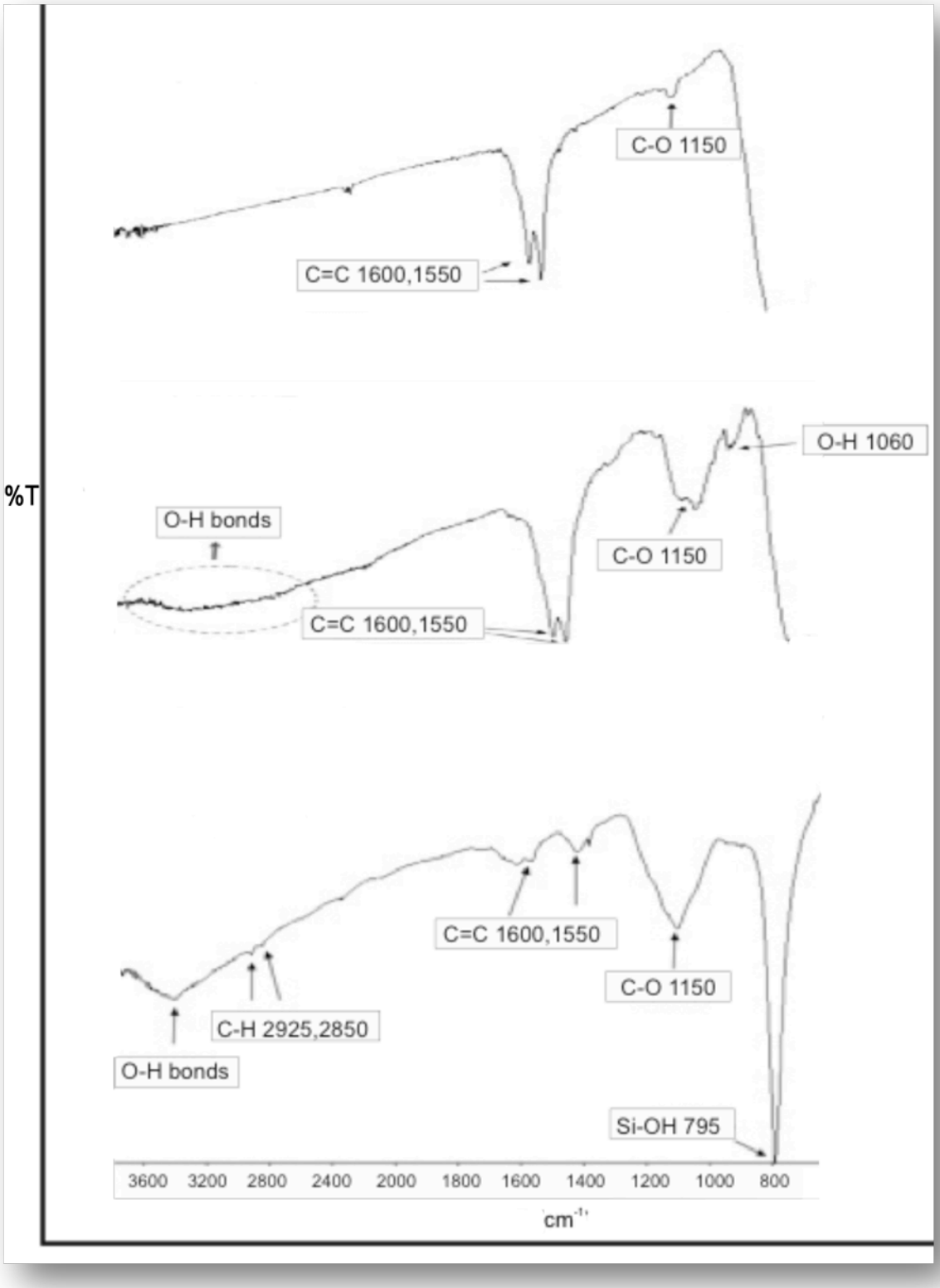


Figura 20. Espectro de infravermelho comparativo das várias fases de processamento dos NTC, primeiro *in natura*, depois oxidado e por fim funcionalizado com silano.

5.3 Caracterização microestrutural

Os NTC, oxidados e funcionalizados, foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nestas micrografias, em uma ampliação de 300.000 vezes, pode-se observar que os NTC mantém suas estruturas praticamente inalteradas após os diversos tratamentos e apresentam uma grande tendência de aglomerarem-se, formando massas compactas. Na Fig. 21 o NTC oxidado por 10 min a 150 W, apresenta pontas abertas, não arredondadas, indicando ação do processo de oxidação e criando regiões ativas nas paredes e extremidades. As Fig. 22 **a** e **b** correspondem as imagens do material oxidado e as Fig. 23 **a** e **b** correspondem ao material funcionalizado. A compactação observada nessas fotos se deve a alta atividade eletrônica que partículas nanométricas apresentam em sua superfície. A funcionalização dos NTC pode ser visualizada pela opacidade das imagens dos NTC, em decorrência da maior interferência provocada pelos átomos de silício no feixe de elétrons. A presença de silano é verificada pelo pico correspondente ao silício, na análise de EDS que pode ser visualizada no espectro da Fig. 24, referente as amostras apresentadas na Fig. 23.

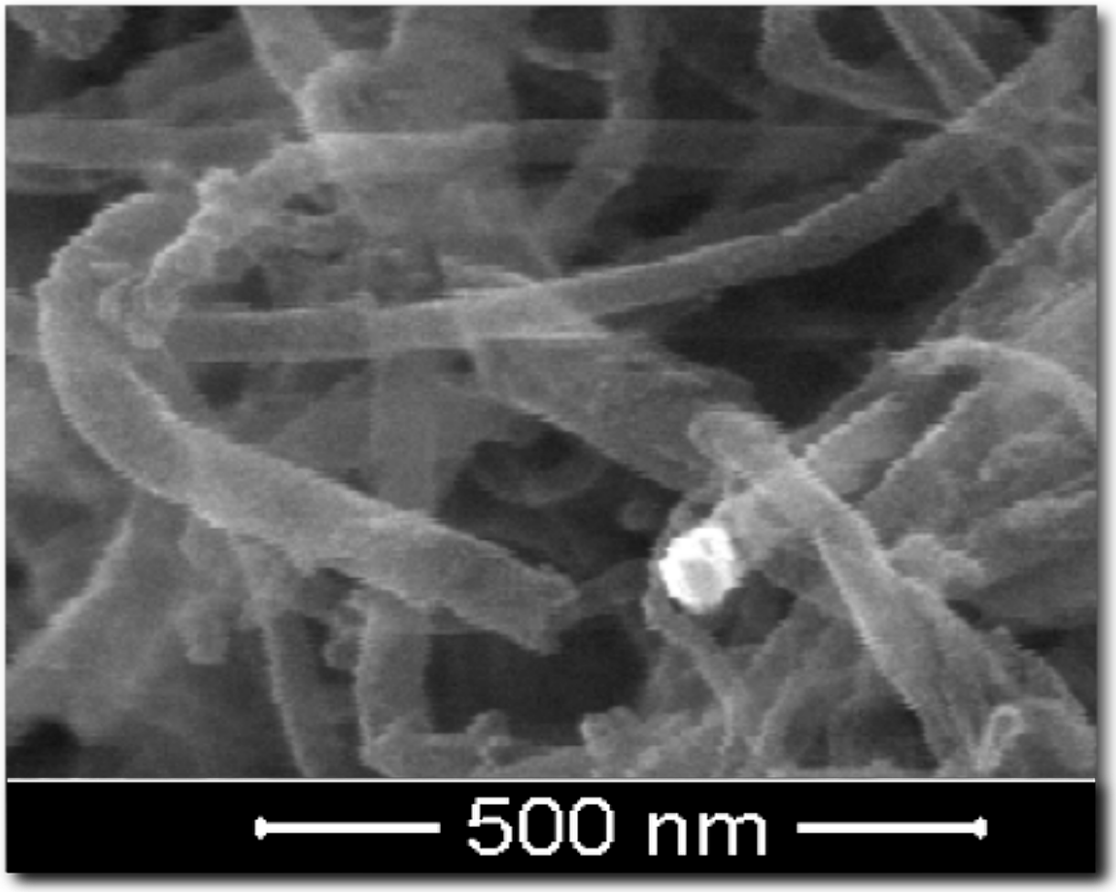


Figura 21. Nesta imagem de MEV, os nanotubos oxidados podem ser observados com as pontas abertas indicando a única ação dos ácidos na estrutura, visível pela microscopia de varredura na oxidação.

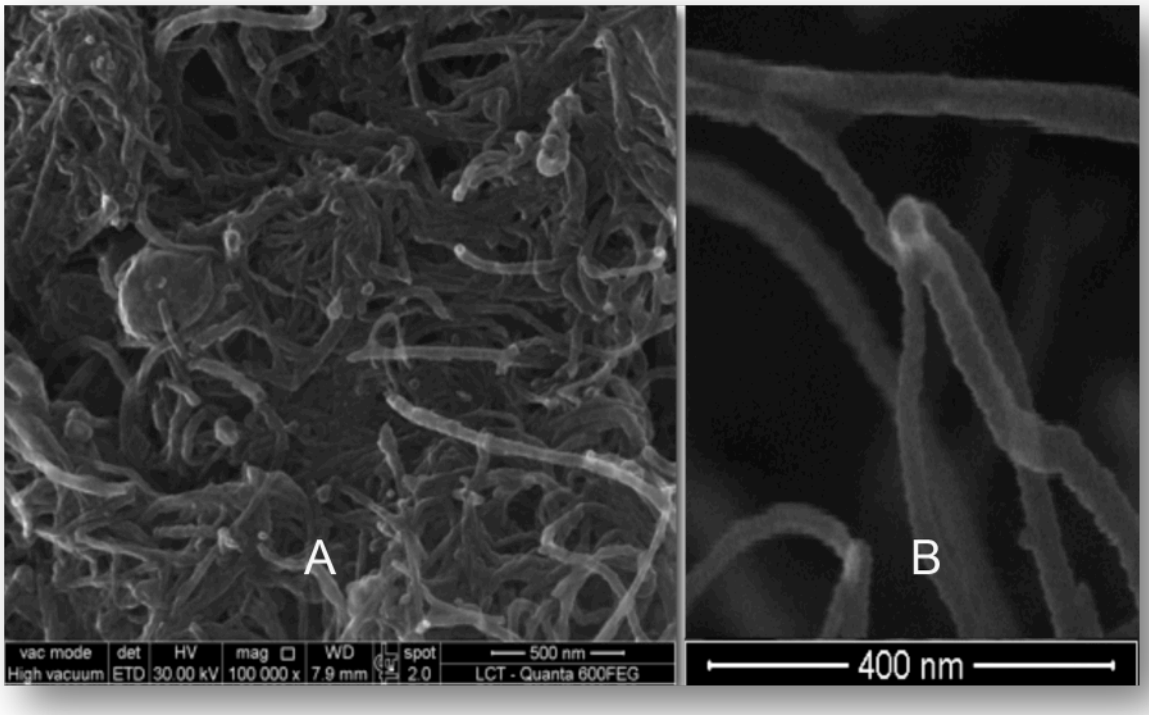


Figura 22. A imagem A mostra uma imagem dos nanotubos oxidados com uma ampliação menor, pode-se perceber uma massa compacta. Na imagem B, com maior ampliação percebe-se as paredes dos nanotubos, representada pelas linhas mais claras nas bordas.

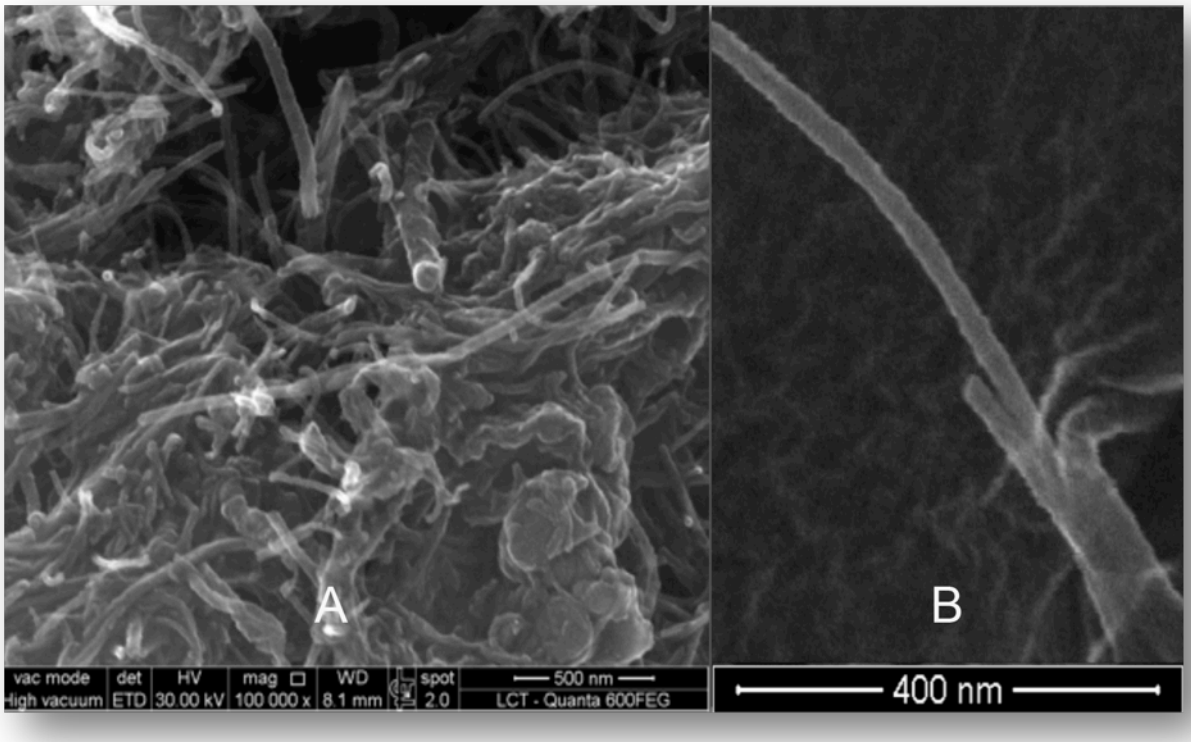


Figura 23. A) nanotubos funcionalizados com silano, que corresponde a mesma ampliação da Fig. 22 A, pode-se observar um branqueamento sobre os nanotubos, proveniente da interferencia exercida pelos atomos de Si nos feixes de elétrons do microscópio eletrônico. B) é perceptivel uma aparente espessura maior das paredes dos nanotubos, mais claras, ocasionado pela presença do silano.

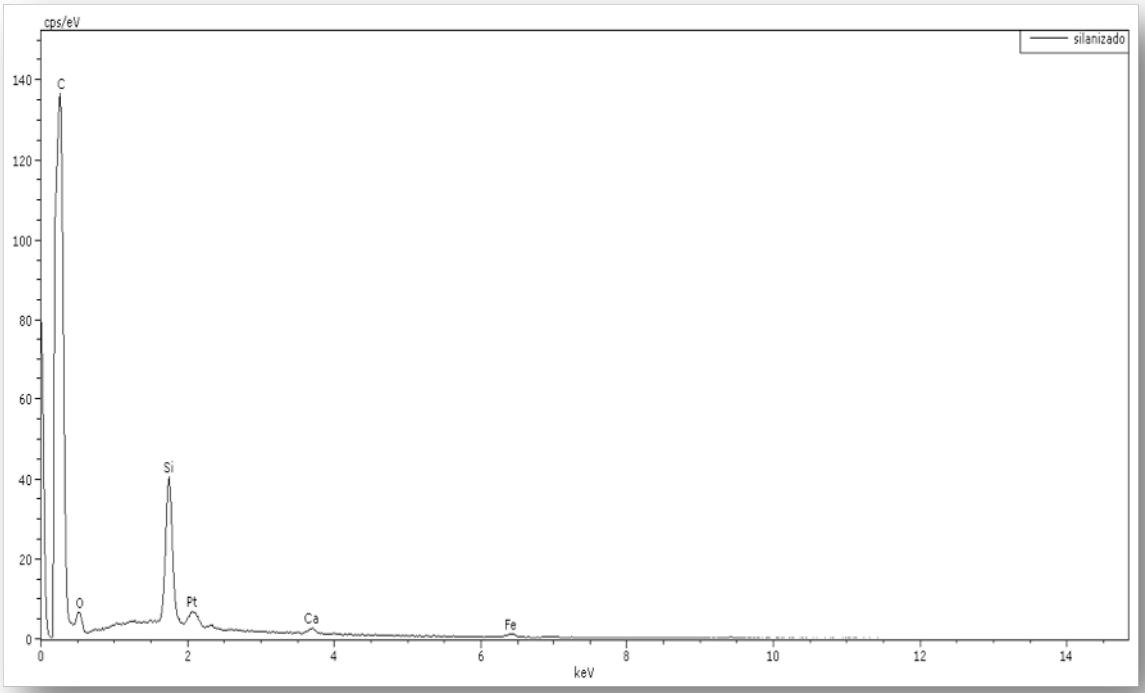


Figura 24. Espectro de análise por energia dispersa da amostra funcionalizada da Fig. 23 indicando a fração de massa do silício, em relação ao carbono presente mostrando que o material foi funcionalizado com êxito.

5.4 Nanocompósito

Nos valores das propriedades mecânicas de tração, limites de resistência a flexão e impacto, dos corpos-de-prova produzidos com a resina e 0,2% de NTC funcionalizado (NTC02), apresentados na TAB. 6, pode-se notar que os desvios das medições impossibilitam conclusões mais concretas do ponto de vista estatístico, quando comparados com as mesmas propriedades da resina *in natura* (NTC0). No entanto quando a fração de NTC na resina é de 0,5% (NTC05), os ensaios apresentam diferenças significativas em suas médias de resistência a flexão e impacto indicando que houve interação dos NTC com a resina. Conforme pode-se observar no gráfico da Fig. 25 o limite de resistência a flexão do nanocompósito obtido para diferentes concentrações de NTC, com os respectivos desvios, apresenta uma tendência de aumento. O mesmo ocorre com a resistência ao impacto, vista na Fig. 26. Estas melhorias no nanocompósito ainda que pequenas, terão efeitos sinergéticos no momento em que este for empregado como matriz, influenciando as propriedades final no compósito.

Tabela 6. Propriedades obtidas nos ensaios de tração, flexão e impacto dos corpos de prova feitos em resina *in natura* e com adição de 0,2 % e 0,5% de NTC.

Resina + NTC	NTC0	NTC02	NTC05
Limite de resistência a tração (MPa) (ASTM D3039-08)	72 ± 4	60 ± 5	69 ± 5
Limite de resistência a flexão (MPa) (ASTM D790)	107 ± 8	109 ± 8	130 ± 4
Impacto (kJm^{-2}) (ASTM D6110-08)	2,2 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,6 ± 0,1

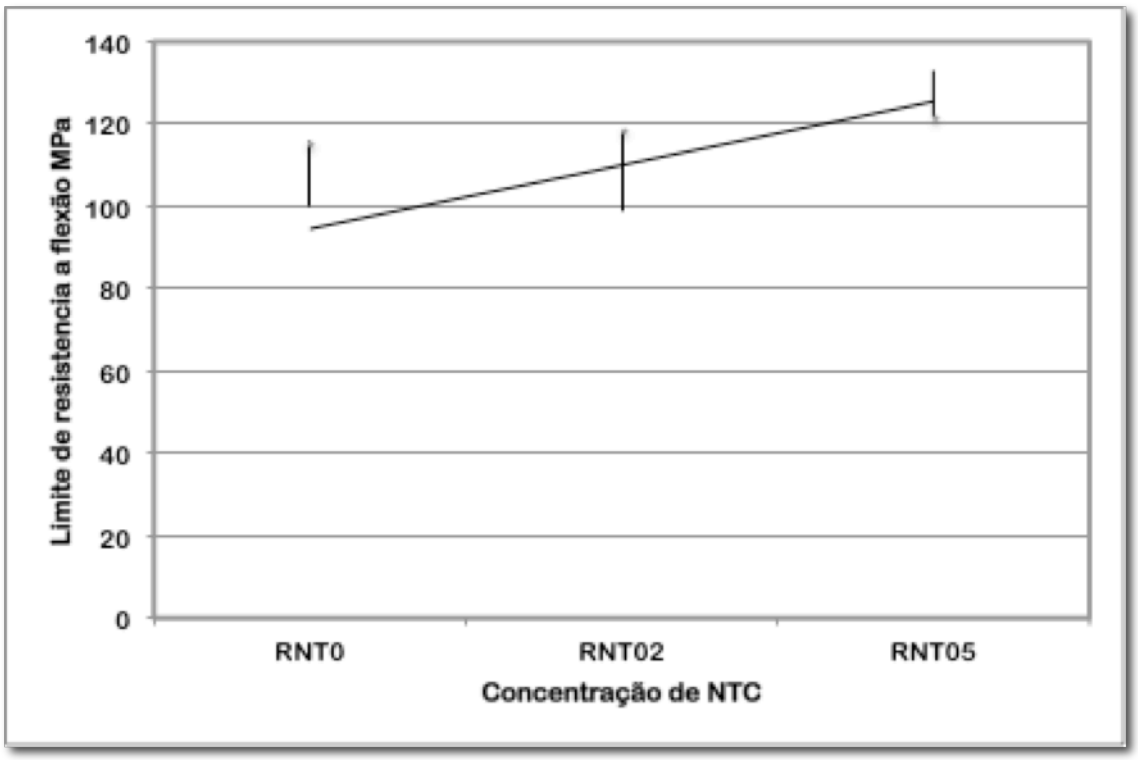


Figura 25. Gráfico do limite de resistência a flexão para diferentes concentrações de NTC mostrando uma tendência de aumento da resistência a flexão com a concentração de NTC.

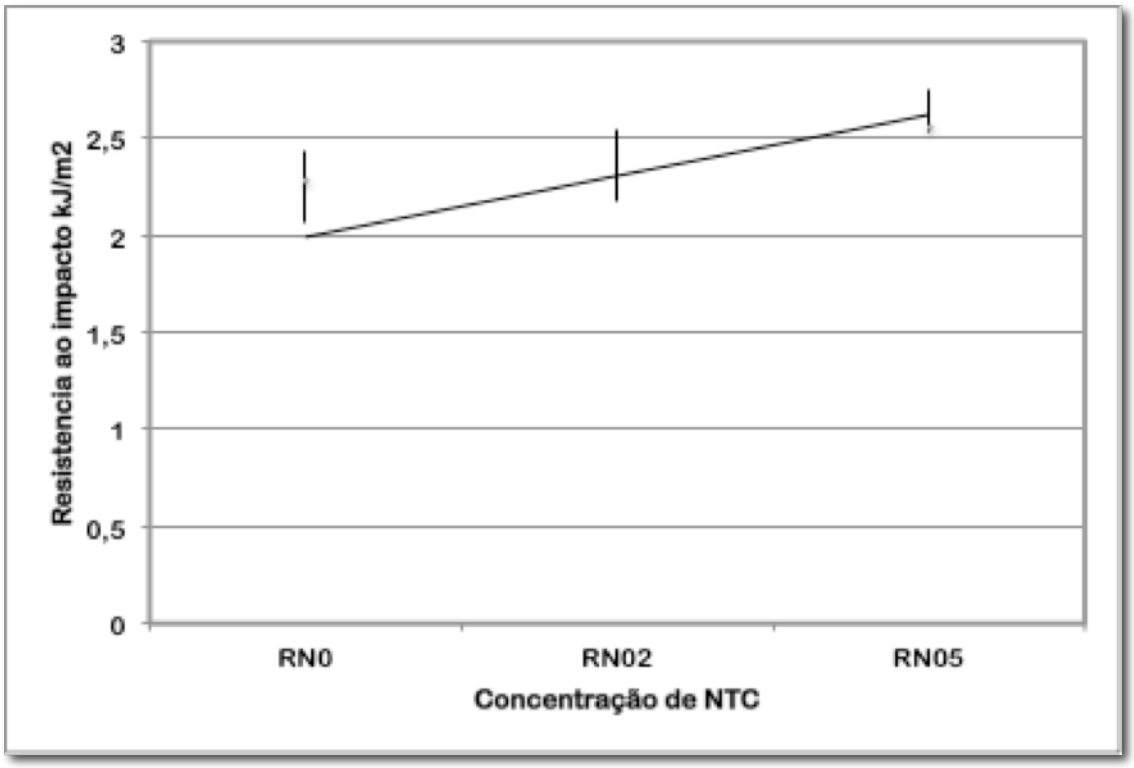


Figura 26. Gráfico do limite de resistência ao impacto para diferentes concentrações de NTC mostrando uma tendência de aumento da resistência com a concentração.

Ainda na TAB. 6, as amostras NTC02, em alguns casos, apresentaram propriedades até inferiores a resina *in natura*, amostra NTC0, indicando que nesta concentração os NTC aglomerados funcionam como imperfeições na matriz, gerando pontos de concentração de tensões. Como pode ser visto na Fig. 27, onde claramente a fratura origina-se no emaranhado de NTC, no centro da foto, e se propaga radialmente. Esta foto se encaixa perfeitamente na descrição do mecanismo de fratura por microfibrilamento com o aparecimento de *craze* , associado a deformação por cisalhamento, característico de resinas termofixas com alto grau de ligações cruzadas (Opelt, 2013). Com maior concentração, observou-se maior presença de NTC disperso na resina, Fig. 28, os pontos vermelhos indicando os NTC funcionalizados dispersos, mesmo para esta ampliação.

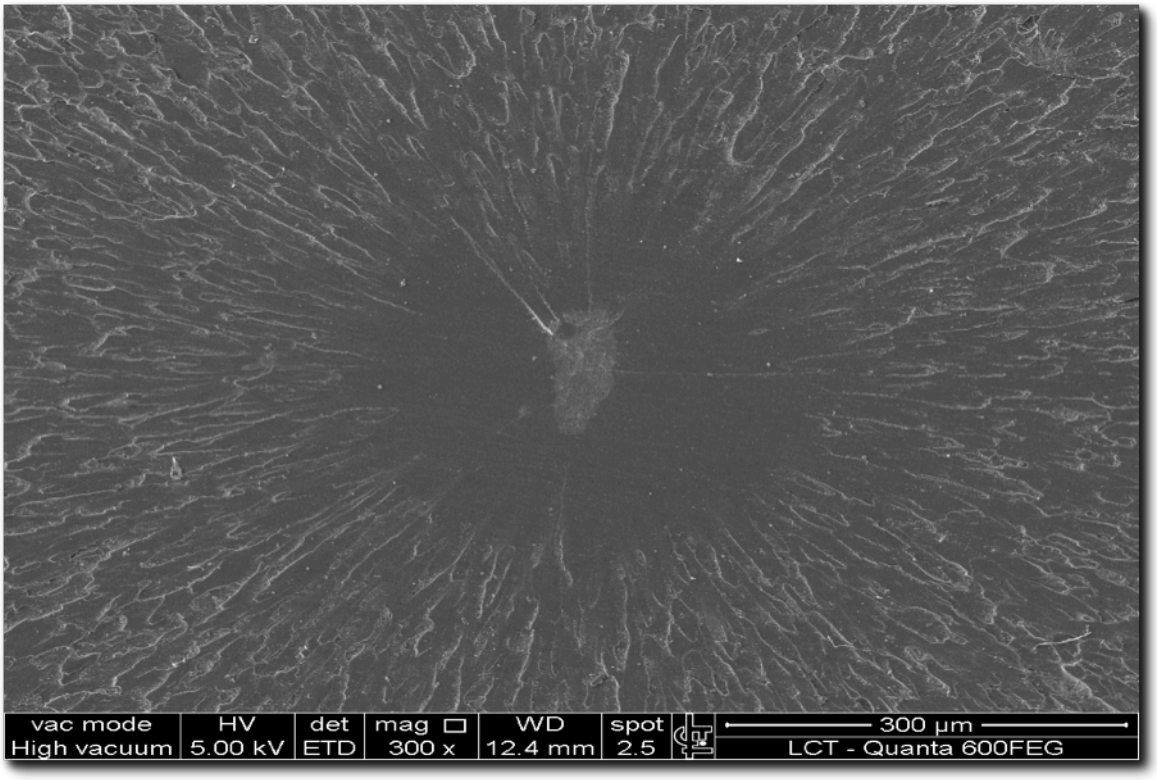


Figura 27. Imagem de MEV, do compósito epóxi com 0,2 % de NTC funcionalizado, indicando como ponto de origem da fratura o aglomerado de nanotubos. Característico de deformação por microfibrilamento.

Na Fig. 29 também pode ver a presença de NTC com grande interação com a resina longe do núcleos de aglomeração, indicando que apesar dos focos de NTC aglomerados, houve dispersão dos mesmos na matriz justificando o aumento das propriedades.

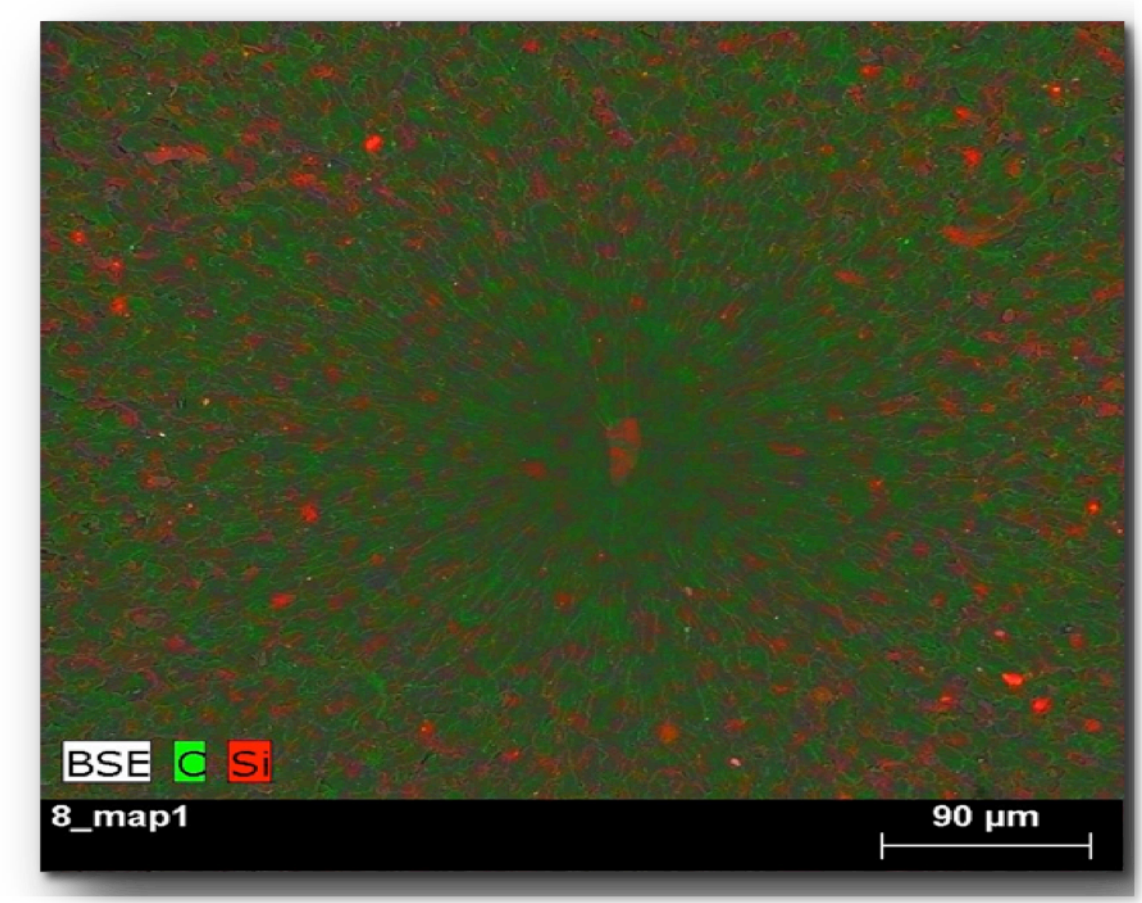


Figura 28. Imagem de EDS do MEV indicando a presença de carbono em verde e silício em vermelho, mostrando a dispersão do NTC funcionalizado, apesar do aglomerado central.

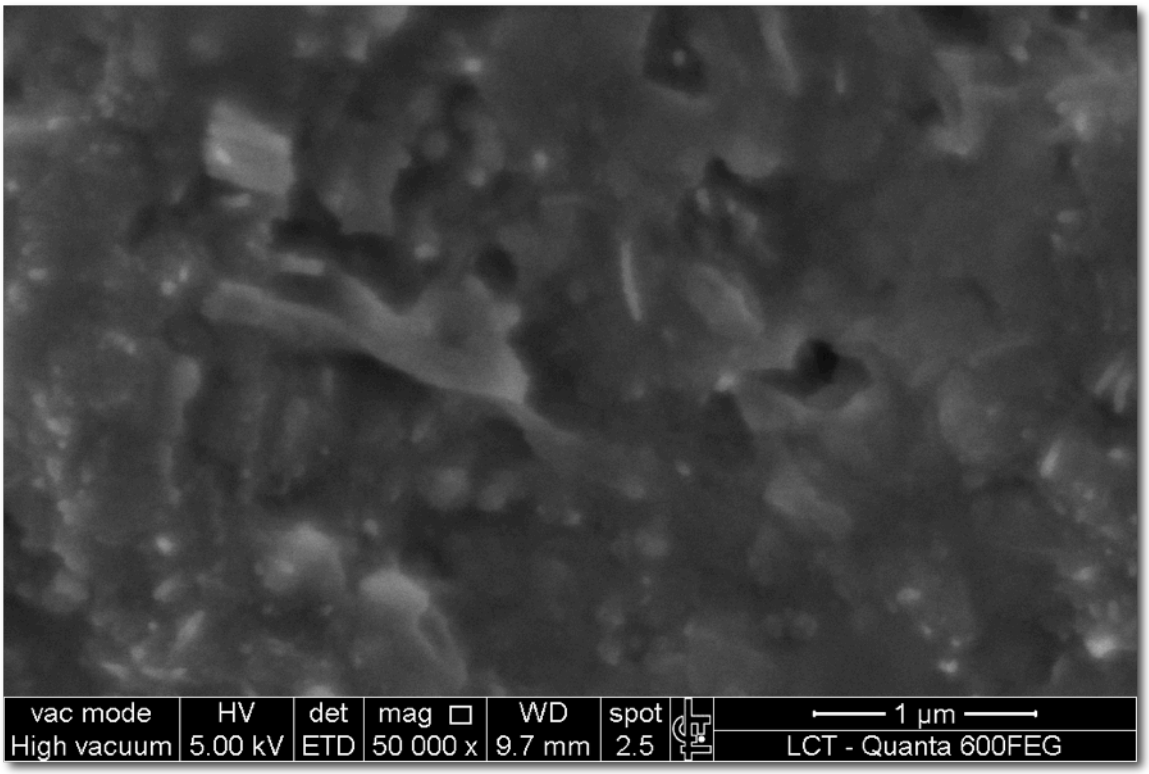


Figura 29. Imagem de MEV, indicando a presença do NTC dispersos na resina longe dos aglomerados para fração de 0,5% em massa, mostrando a dispersão obtida com o uso de ultrassom.

Em alguns dos corpos-de-prova de nanocompósito há regiões em que a fratura não tem como origem os aglomerados de NTC, Fig. 30, e apresenta grande coesão mostrando que a fratura ocorreu por arrancamento de camadas mesmo na proximidade de um aglomerado de NTC. Com maiores concentrações, pode-se perceber uma grande interação entre a resina e o NTC, Fig. 31, comprovando o efeito do silano como agente de acoplamento e de solubilização.

Segundo Opelt (2013), quando as partículas se encontram adequadamente dispersas na resina, usada como matriz do nanocompósito, elas promovem contatos interfaciais entre resina / nanopartículas, provocando o confinamento das cadeias poliméricas, em um efeito sinergético, obtendo-se propriedades distintas dos componentes individuais. Por conta da alta razão comprimento / diâmetro e das grandes áreas superficiais dos NTC, estes tendem a aumentar exponencialmente sua interação com o aumento de pequenas frações. Conforme Ajayan (2003), a região composta pela molécula de acoplamento, nanopartículas e a interface de contato com a matriz, pode ser considerada uma interfase que percola a resina,

podendo ter sua própria cura e cristalinidade, e mesmo com frações menores que 1%, tem influência sobre as propriedades finais dos nanocompósitos. Caso as nanopartículas tenham pouca ou nenhuma interação, pela quantidade ou pela baixa reatividade, estas podem atuar impedindo a ligação entre as cadeias poliméricas. É o que pode estar ocorrendo com frações menores como 0,2%.

Outra característica importante das nanopartículas, é que pelas suas reduzidas dimensões, quando dispersas e isoladas, estas não concentram tensões, não comprometendo a ductilidade do material, a menos que haja aglomeração, fomentada pela grande área superficial. Os aglomerados por sua vez são grandes o suficientes para fragilizar o material, como pode ser visto na Fig. 27, onde um aglomerado encontra-se no centro de uma fratura, claramente evidenciada pelas marcas concêntricas de propagação da mesma.

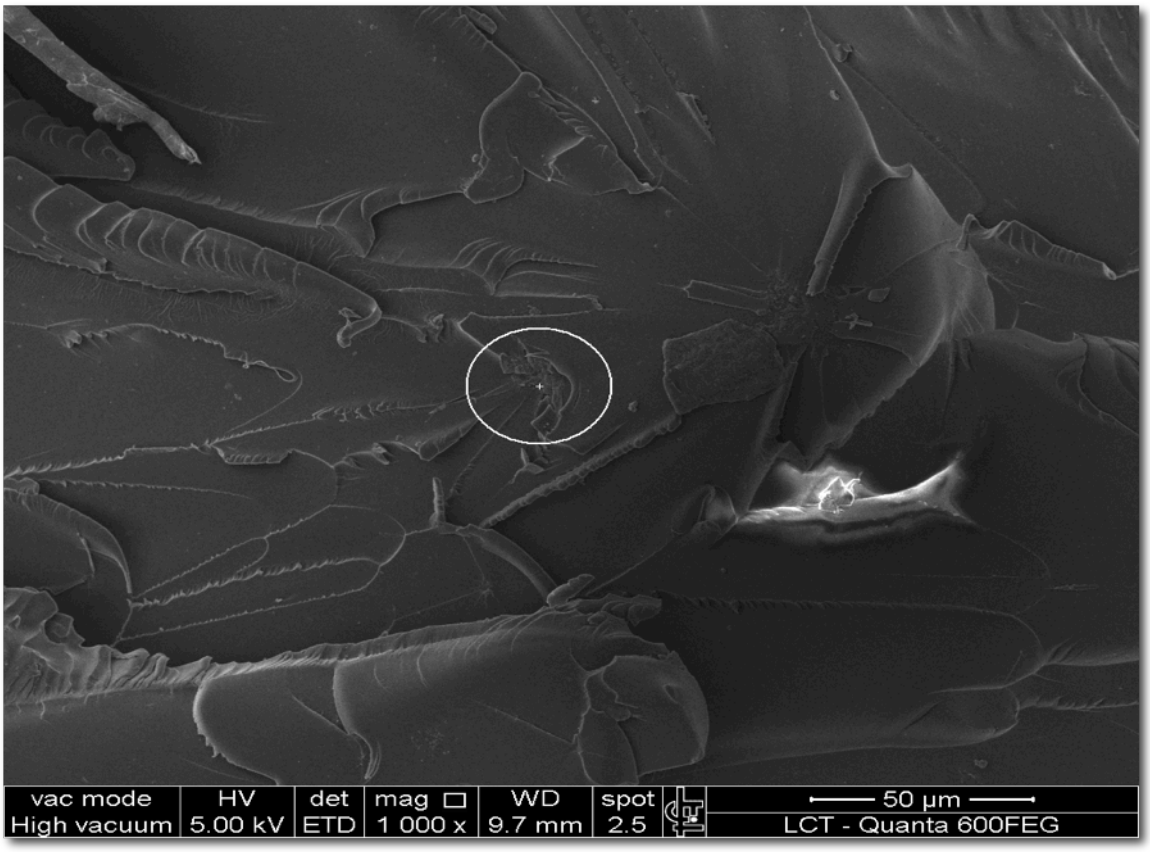


Figura 30. O círculo indica aglomerado de nanotubos, sem que a fratura tenha se originado no mesmo. Indicando neste caso que o material funcionou como possível reforço.

A alta capacidade de se aglomerar, que os NTC possuem, pode ser superada pelo uso de ultrassom, melhorando a dispersão dos NTC, como pode ser visto na Fig. 32, onde, três corpos de prova: A) de resina *in natura*; B) epóxi ultrassonificado por 40 min antes de ser moldado; C) ultrassonificado por 120 min. Apesar dos aglomerados como os vistos na Fig. 30, o tratamento de ultrassom dispersou parte dos NTC. Isto pode ser comprovado pela presença de silício, representado pelos pontos vermelhos no epóxi, como mostrado na Fig. 28. Apesar da dispersão, na concentração de 0,2% de NTC, não foi suficiente para melhorar de forma significativa as propriedades mecânicas do epóxi.

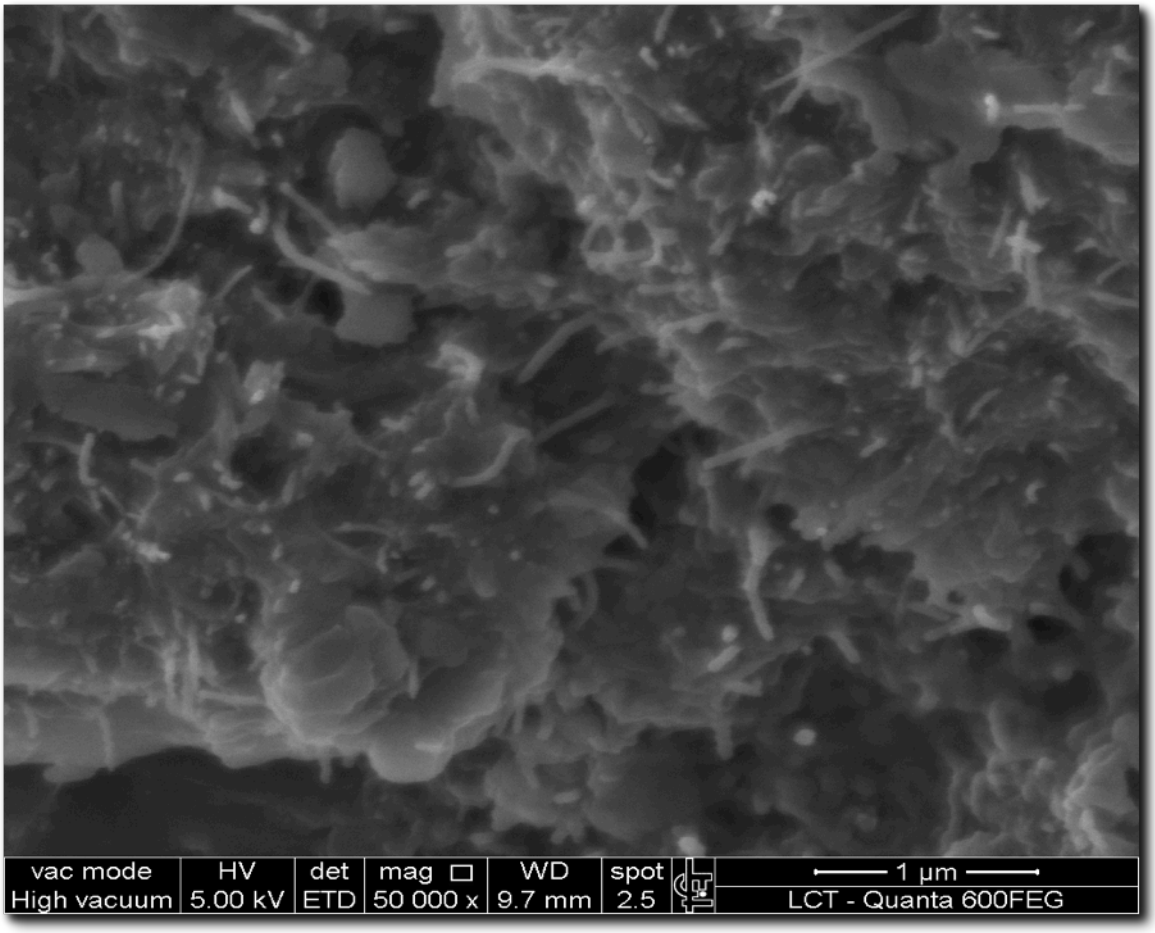


Figura 31. Nanotubos totalmente envolvidos pela resina, indicando grande interação promovida pelo silano como interface.

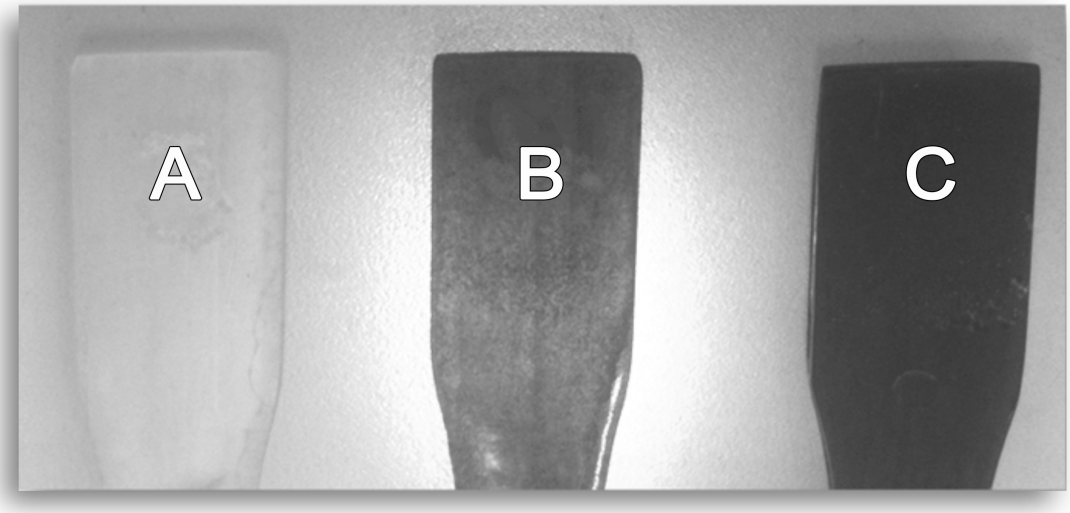


Figura 32. Três amostras de corpos-de-prova do compósito, observadas contra luz, onde a amostra: A) epóxi *in natura*; B) epóxi com 0,2% NTC tratado com 40 min. ultrassom; C) epóxi com NTC 0,2% NTC tratado com 120 min. de ultrassom.

A resina in natura e aquela com adição de 0,5% de NTC funcionalizado, foram avaliados por calorimetria diferencial exploratória DSC, do inglês *Differencial Scanning Calorimetry*. O ensaio apresentou um aumento da temperatura de transição vítrea (T_V) de 100 °C, da resina para 102 °C do nanocompósito, o que não é um aumento representativo, mas como todos os ensaios feitos apresentaram alteração, isto pode ser um indicativo de uma possível interação das nanopartículas com a resina. Segundo Opelt (2013) quando as partículas tem dimensões nanométricas, estão dispersas e há interação com a matriz forma-se uma interfase que percola as moléculas diminuindo a movimentação molecular e aumentando assim a temperatura de transição vítrea. Uma melhor dispersão poderia gerar um efeito mais acentuado. Esta interação, em termos de variação numérica da T_V, pode parecer pequena, mas como as nanopartículas oferecem uma área superficial superior às macro e micro cargas, isto se traduz em melhores propriedades mecânicas com baixas frações de carga.

Sabe-se que a presença de NTC nas resinas epóxis aumentam sua viscosidade, (Sanchez,2013), resultados da medição da viscosidade, pela técnica de copo Ford, mostrou que a resina pura apresentava uma viscosidade 20% superior que a mesma com adição dos NTC. Isto provavelmente se deve ao fato do

extensivo processamento por ultrassom, que além de dispersar os nanotubos deve também dispersar as diferentes fases da solução fenol e epoxi diminuindo sua viscosidade.

5.5 Ensaios mecânicos

Uma análise de variância nos resultados dos ensaios de limite de resistência a tração, indicam que a adição de NTC na matriz não apresenta alterações no nanocompósito, já no material compósito estas alterações são expressivas. Uma das hipóteses para explicar este comportamento se deve a grande quantidade de ligações cruzadas existentes nos polímeros termofixos, atribuindo a estes um comportamento frágil. Em contrapartida polímeros termofixos representam uma opção preferencial na produção de materiais compósitos, pela baixa viscosidade, alta molhabilidade das fibras e a possibilidade de sua aplicação na temperatura ambiente.

Para que se possa utilizar um polímero termofixo como matriz de compósitos utilizam-se algumas estratégias para melhorar a tenacidade a fratura (Ratna, 2009). Neste caso, os NTC foram então utilizados como partículas rígidas com a resina pouco dúctil com o objetivo de aumentar sua tenacidade.

Outra hipótese que pode explicar as alterações de comportamento mecânico apenas no compósito, é que a camada de adesão entre as fibras, responsável pela transmissão das tensões, se torna mais eficiente quanto menores for sua espessura, assim camadas mais delgadas, onde o tamanho e a presença das nanopartículas se tornam relevantes, teriam menos falhas propensas a fragilizar o material. A inserção de nanopartículas nesta região, como já dito anteriormente, restringe a movimentação das macromoléculas, reduzindo a propagação de trincas. Ou seja na forma de matriz de um compósito de fibra de carbono a presença dos NTC melhora as propriedades de tração por um fenômeno diferente daquele que ocorre no nanocompósito, onde a presença de aglomerados diminui as mesmas propriedades (Opelt, 2013).

Para avaliação dos resultados dos ensaios mecânicos, optou-se pela técnica de análise de variância (ANOVA), que permite determinar se existem diferenças entre os valores de repetição de cada ensaio do mesmo tipo e entre ensaios com as amostras de diferentes concentrações. Na análise estatística ANOVA obtém-se uma

incerteza menor ao analisar todos os dados juntos do que de forma parcial.

Na Fig. 33 pode-se observar, com intervalo de confiança de 95 %, os resultados dos ensaios de limite de resistência à tração (**σ**), onde há uma melhora de 26% nos valores de resistência do compósito com (RNT_F05) em relação ao sem NTC (RNT_F0). No mesmo gráfico, Fig. 33, pode–se observar que não há melhoras significativas nas propriedades de tração para a resina *in natura* (RNT0) ou com adição de 0,2% (RNT02) e 0,5% (RNT05) de NTC em massa. Isto reforça a hipótese de que o efeito de reforço promovido pelos NTC funcionalizados está condicionado a sua difusão por entre as fibras, onde os NTC passam a agir bloqueando a propagação das trincas.

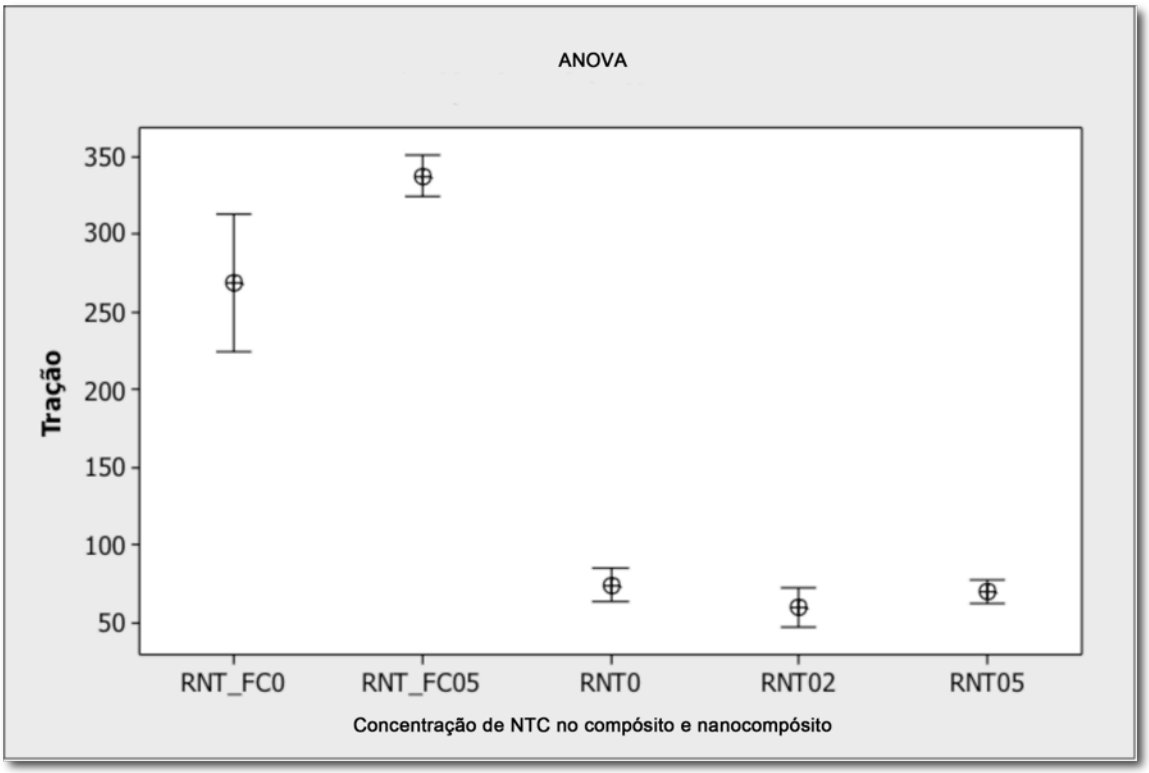


Figura 33. Gráfico dos resultados de limite de resistência à tração até a ruptura, levando-se em conta os desvios padrão, em função do nanocompósito com resina pura (RNT0), com 0,2% (RNT02) e 0,5% de NTC (RNT05). No mesmo gráfico os resultados, de limite de resistência a tração, do compósito de fibra de carbono, sem (RNT_FC0) e com NTC disperso na matriz (RNT_FC05).

Na resistência ao impacto, Fig. 34, observa-se um aumento da energia absorvida de 37% para o compósito fibra de carbono com a matriz com NTC

funcionalizado (RNT_FC05) em comparação a *in natura* (RNT_FC0). Diferente do limite de resistência à tração, pode-se observar uma tendência de melhora da propriedades de resistência ao impacto no nanocompósito evidenciado na Fig. 26, e repetido na Fig. 34, apesar de não apresentar significância pela análise estatística. Aumento da tenacidade no compósito de fibra de carbono, está consistente como consequência da melhora da tenacidade da matriz nanocompósito, como uma soma de micro efeitos tendo um resultado macro.

No material compósito, um aumento da resistência à flexão da resina, se traduz em um aumento na resistência à propagação das trincas, o que confere a um compósito epóxi / fibra de carbono, com uma matriz reforçada por nanopartículas, maior módulo de elasticidade e maior limite de resistência à tração.

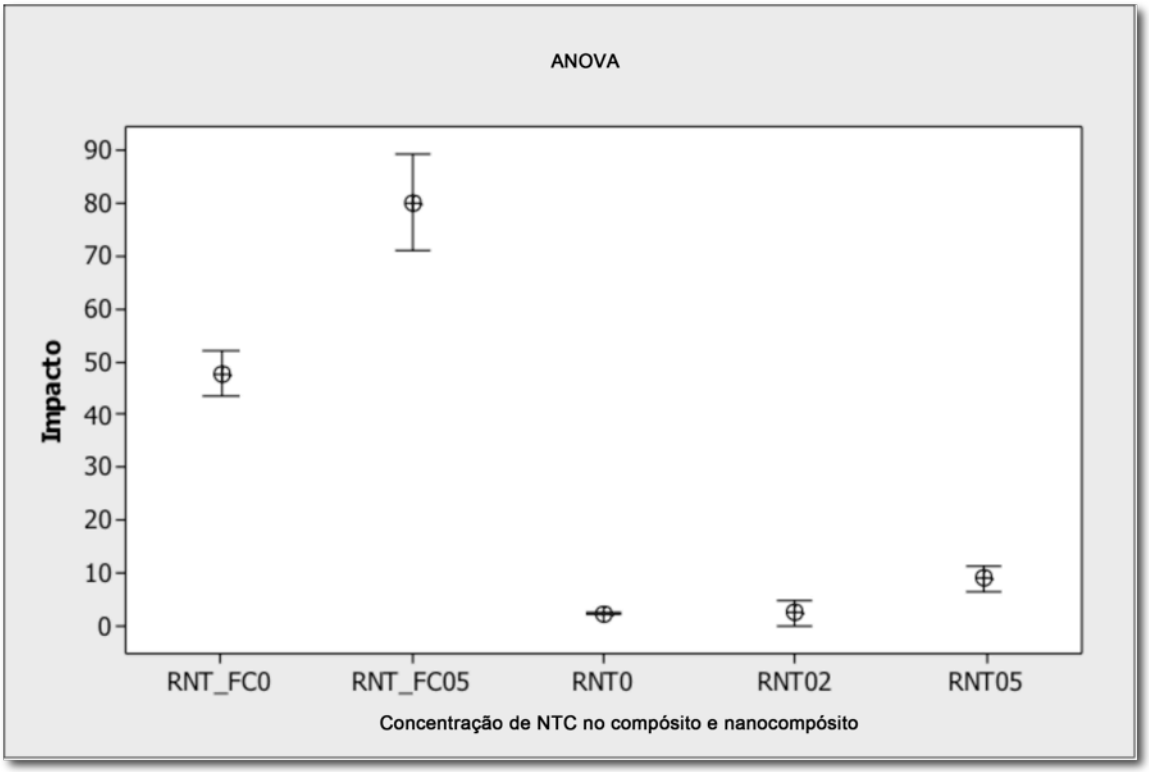


Figura 34. Gráfico dos resultados de resistência ao impacto, levando-se em conta os desvios padrão, em função do nanocompósito com resina pura (RNT0), com 0,2% (RNT02) e 0,5% de NTC (RNT05). No mesmo gráfico os resultados, de resistência ao impacto, do compósito de fibra de carbono, sem (RNT_FC0) e com NTC disperso na matriz (RNT_FC05).

Outra característica observada com a adição dos NTC foi um aumento do módulo de elasticidade que apesar de não ter sido medido diretamente, pode ser interpretado a a partir do aumento da resistência a flexão. Nos resultados dos ensaios de resistência a flexão, Figura 35, levando-se em conta os desvios padrão, em função do nanocompósito com resina pura (RNT0) e 0,5% de NTC (RNT05) pode-se dizer que não é representativo a variação apresentada. Porem no mesmo gráfico os resultados, de resistência a flexão, do compósito de fibra de carbono, sem (RNT_FC0) e com 0,5% NTC disperso na matriz (RNT_FC05) já apresenta um aumento na rigidez pela presença do NTC, que pode ser traduzido em um aumento no módulo de elasticidade. Um efeito que não era tão perceptível na resina com o NTC, por uma soma de efeitos passa a ser representativo.

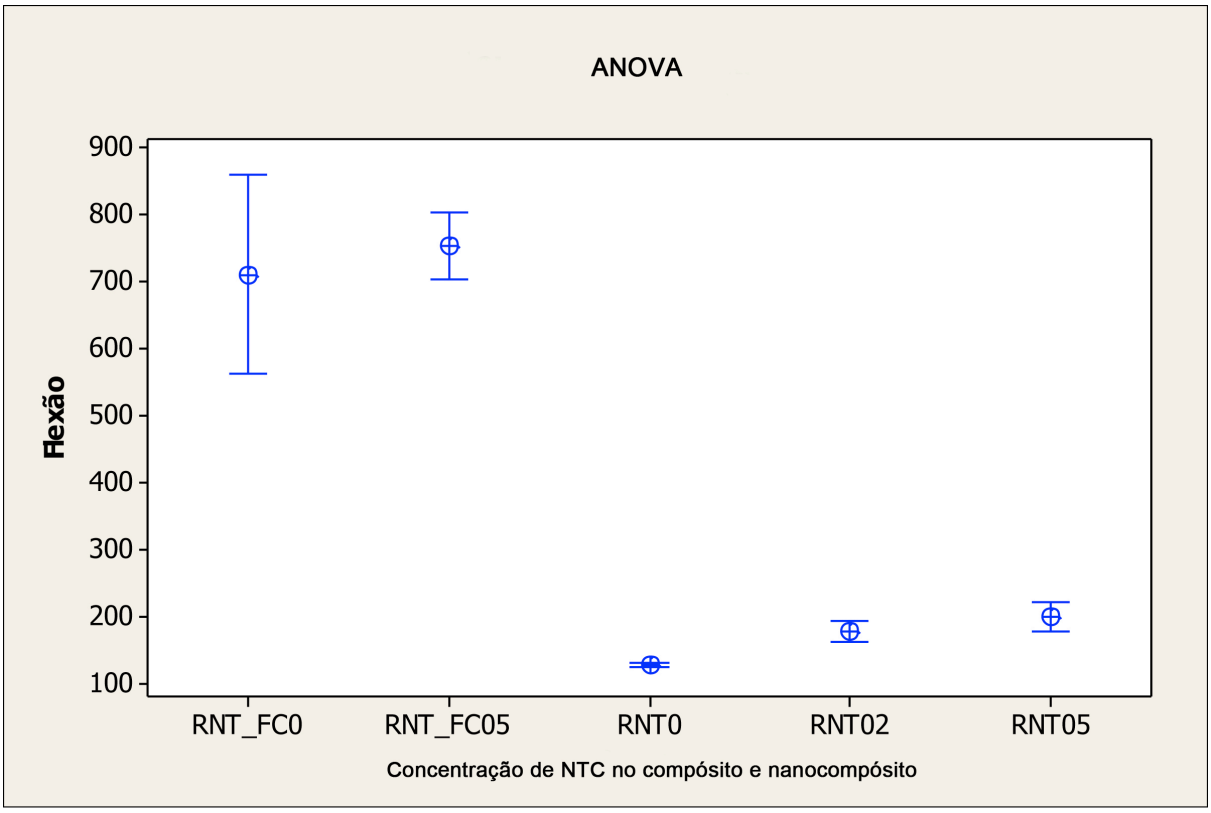


Figura 35. Gráfico dos resultados de resistência a flexão, levando-se em conta os desvios padrão, em função do nanocompósito com resina pura (RNT0) e 0,5% de NTC (RNT05) pode- se dizer que não é representativo a variação apresentada. No mesmo gráfico os resultados, de resistência a flexão, do compósito de fibra de carbono, sem (RNT_FC0) e com NTC disperso na matriz (RNT_FC05) já apresenta um aumento na rigidez na presença do NTC, que pode ser traduzido em um aumento no módulo de elasticidade.

6. CONCLUSÕES

6.1 Processo

Obteve-se uma redução no tempo de várias etapas, tanto na funcionalização quanto na preparação do nanocompósito. Substitui-se o processo de filtração por centrifugação para separação dos NTC nas etapas intermediárias, diminuindo perdas, e mantendo a qualidade do processo.

Uma importante contribuição foi a oxidação acelerada por micro-ondas, que não necessitou de agitação, diminuiu consideravelmente o tempo de reação, demandou menos energia e uma menor quantidade de solução ácida quando comparada com a oxidação em banho ácido aquecido. Além disso, conseguiu-se diminuir a presença de material em suspensão, nos nanotubos em solução, sem destruir sua estrutura.

Foi fundamental o uso do ultrassom para a dispersão das nanopartículas e mesmo assim houve a presença de aglomerados, em decorrência das reduzidas dimensões dos NTCs e da atividade na sua superfície.

6.2 Propriedades

A funcionalização foi o fator preponderante nos experimentos e se mostrou eficaz, melhorou a molhabilidade e a compatibilidade dos NTC na resina fenol / epóxi contribuindo para o aumento das propriedades mecânicas finais do compósito. Os NTC, apesar de apresentarem uma forte tendência de aglomeração formando nódulos que aumentam a concentração das tensões, foram dispersos com o aumento do uso do ultrassom e eventual aquecimento, que devem ser utilizados em todas as etapas possíveis do processamento.

A adição de 0,5% de NTC funcionalizado promoveu um possível aumento na temperatura de transição vítrea do nanocompósito, na rigidez e na tenacidade, quando comparado com a resina pura. Decorrente do aumento de densidade de ligações cruzadas e diminuição da mobilidade molecular da matriz. Mas diminuiu a resistência à tração, pois os aglomerados funcionam como imperfeições no nanocompósito

Quando o nanocompósito é utilizado como matriz de um compósito com fibras de carbono, obteve-se melhora nas propriedades de resistência a tração e impacto do compósito final, promovido pela melhora de rigidez da matriz e pela redução na propagação de trincas, ocasionado pela presença de NTC conectados por ligações covalentes às moléculas de epóxi.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o efeito da adesão e concentração dos NTC no compósito com fibra de carbono.
- Verificar como se comporta a resina com NTC funcionalizado em diferentes processos como Infusão e VARTM.
- Determinar se outras funcionalizações podem adicionar ou complementar outras propriedades no compósito final.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics.** May. 26, 2008. (ASTM D6110-08).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.** September 15, 2008. (ASTM D3039/D 3039M-08).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.** Oct. 10, 1997. (ASTM D790-97).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup** - 1994. (ASTM D1200-94)

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. ***Nanocomposite Science and Technology***. 1. ed. Weinheim: Wiley, 2003.

BAGHURST, D. R.; MINGOS, D. M. P. Applications of microwave dieletric heating effects to synthetic problems in chemistry. ***Chemical Society Reviews,*** v.20, n.1, p.1– 47, 1991.

BANERJEE, S.; KAHN, M. G. C.; WONG, S. S. Rational chemical strategies for carbon nanotube functionalization. ***Chemical European Journal***, v. 9, p. 1898-1908, 2003.

CARVALHO, A. , Pós-cura de resinas termofixas. (Catalogo comercial). Disponível em < http://www.plastiquimica.cl/pdf/postcura.pdf> Acesso em 20 de set. 2013.

Centro de Informação Metal Mecânica - CIMM, Ensaio de dobramento para materiais frágeis. Disponível em: http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6596-ensaio-de-dobramento-para-materiais-frgeis, acesso em 20 de out. 2013.

CIAMBELLI, P.; SANNINO, D.; SARNO, M.; LEONE, C. Wide characterization to compare conventional and highly effective microwave purification and functionalization of multi-wall carbon nanotubos. ***Thin solid Films*** , v.519, p. 2121-2131, 2011.

CHEN, C. M. ;CHENA C. M.; CHENB, M. Purification of multi-wallet carbon nanotubos by microwave digestion method. ***Diamond Related Mater*****, v.** 13, p. 1182-1186, 2004.

COSTA, M.L., REZENDE, M.C., PARDINI, L.C. Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. ***Polímeros,*** v. 9, n. 2, p.37-44,1999.

COUTO, G. G. ***Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono***. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná- UFP, Curitiba, 2006.

CUI, L. J.; WANG, Y. B.; XIU, W. J.; WANG, W. Y.; XU, L. H.; XU, X. B.; MENG, Y.; LI, L. Y.; GAO, J.; CHEN, L.T.; GENG, H. Z. Effect of functionalization of multi-walled carbon nanotube on the curing behavior and mechanical property of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, ***Materials and Design***, v. 49, Elsevier, p. 279–284,2013.

DUNITRACHE, F.; MORJAN, I.; ALEXANDRECU, R.; MORJAN, R.E.; VOICU, I.; SANDU, I.; SOARE, I.; PLOSCARU, M.; FLEACA, C.; CIUPINA, V.; PRODAN, G.; RAND, B.; BRYDSON, R.; WOODWORD, A. Nearly mono dispersed carbon coated iron nanoparticles for the catalytic growth of nanotubes / nanofibers. ***Diamond and Related Materials***, vol.13, p. 362-379, 2004.

Ensaio de limite de resistencia à tração, Embrapa, Circular Técnica, 33, Campo Grande, 2005. Disponivel em: <http://www.cnpgc.embrapa.br/publicacoes/ct/ct33/metodologias.htm> Acesso em: 29 Out. 2013.

ESPLANDIU, M. J.; BITTNER, V. G.; GIAPIS, K. P.; COLLIER, C. P. Nanoelectrode scanning probes from fluorocarbon-coated single-walled carbon nanotubes. ***Nano Letters***, v. 4, p. 1873–1879, 2004.

FAGAN, S. B.; SOUZA, A. G. Funcionalização de nanotubos de carbono. ***Química Nova,*** v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

FERNANDES, M. T. C.; KWACHI, E. Y. Estudo preliminar da obtenção de nanopartículas de óxido de ferro pelo método de microemulsão, In: Anais do XII Encita 2006, ITA, Outubro, p. 16-19, 2006.

FERREIRA, O. P. ***Nanotubos de carbono: preparação e caracterização*** - Qualificação (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas-LQES/ UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2003.

FORRÓ, L.; SEO, J. W.; MAGREZ, A.; MILAS, M.; LEE, K.; LUKOVAC, V. Catalytically grown carbon nanotubes: from synthesis to toxicity, ***Journal of Physics D***, v. 40, p. R109-R120, 2007.

GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S.; MINGOS, D. M. P. Dielectric Parameters Relevant to Microwave Dielectric Heating, ***Chemical Society Reviews***, v. *27, p. 213 – 223, 1998.*

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

GOMES, H. T.; SAMANT, P. V.; SERP, P.; KALCK, P.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L. Catalizador de platina suportada em material de carbono com diferentes propriedades de adsorção , Laboratório de Catálise e Materiais - Departamento de Engenharia Química - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010. Disponível em: <https://bibliotecadigital.ipb.pt/bitstream/10198/1769/1/XXIXRIA_Porto_2004.pdf> Acesso em: 20 de out. de 2013.

GÓMEZ, L. A.; ARAUJO, C. B.; ROSSI , L. M.; MASUNAGA, S. H.; JARDIM, R. F. Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene. ***Optics Letters***, v.32, p.1435 - 1437, 2007.

GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S. DE; OLIVEIRA, L. C. A. ; GUERREIRO, M. C. Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. ***Química Nova***, v. 32, n. 7, p.1723-1726, 2009.

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

HAMELIN, J.; BAZUREAU, J. P.; TEXIER-BOULLET, F. ***Microwave-Assisted Organic Synthesis***. Ed.: A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

HIRAKI, A.; HIRAK, H. Unique carbon-nano-structure for high quality electron-emitter to be employed in a variety of applications. ***Revista Mexicana de Física***, v.54, p. 44-50, 2008.

HULL, D. ***An introduction to composite materials***, Cambridge University Press, 3th edition, 1987.

HUNTSMAN. ***Araldite LY 5052 / Aradur 5052 - Sistema epóxi de cura a frio para laminação – Composição e propriedades***. Disponível em: <www.huntsman.com> Acesso em: 20 out. 2013, (Catálogo comercial)

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

JACINTO, M. J.; KIYOHARA, P. K.; MASUNAGA, S. H.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Recoverable rhodium nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. ***Applied Catalysis A***, General, v. 338, p. 52-57, 2008.

JANKHAH, S.; ABATZOGLOU, N.; GITZROFER, F;, BLANCHARD, J.; OUDGHIRI-HASSANI, H. Catalytic properties of carbon nano-filaments produced by iron-catalysed reforming of ethanol. ***Chemical Engineering Journal***, vol. 139, p. 532-539, June 2008.

KATHI, J.; RHEE, K. Y.; LEE, J. H. Effect of chemical functionalization of multi walled carbon nanotubes with 3-aminopropyltriethoxylane on mechanical and morphological properties of epoxy nanocomposites. ***Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,*** Elsevier, v. 40, p.800-809, 2009.

KAI, Y.; MINGYUAN, G.; YIPING, G.; XIFENG, P.; GUOHONG, M. Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites, ***Carbon,*** Elsevier, v. 47, p. 1723–1737, 2009.

KHARISOV, B. Y.; KHARISSOVA, O. V.; GUTIERREZ, H. L.; MENDEZ, U. O. Recent advances on the soluble carbon nanotubes. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 48, p. 572-590, 2009.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL R. F.; SMALLEY, R. E. C_{60}: Buckminsterfullerene. ***Nature***, n. 318, p. 162-163, November 1985.

LAACHACHI, A.; VIVET, A.; NOUET, G.; DOUDOU, B.B.; POILÂNE, C.; CHEM, J.; BO BAI, J., AYACHI, M. Chemical method to graft carbon nanotubes onto carbon fiber. ***Material Letters***, Elsevier, n. 62, p. 394-397, 2008.

LAMOUROUX, E., SERP, P.; KALCK , P. Catalytic routes towards single wall carbon nanotubes. ***Catalysis Reviews***, v. 49, p. 341–405, 2007.

LEE, C.Y. Super-sensitive and small: New MIT detector uses nanotubes to sense deadly gases. MITnews. Disponível em : <http://web.mit.edu/newsoffice/2008/nanotube-0605.html> Acesso em: 4 Set. 2008.

LIU, J. ET AL. Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubos. ***Carbon***, v. 45, p.885-891, 2007.

MAJUMDAR S. K. ***Composite Manufacturing - Materials, Product, and Process Engineering***. Florida: CRC Press, 2002.

MERLIN T., MAHESH H., JONATHAN T., SHAIK J. Influence of functionalization on properties of MWCNT - epoxy nanocomposites. ***Materials Science and Engineering A***, Elsevier, v. 528, p. 1192–1200, 2011.

MINGOS, M. D. P. Microwave-Assisted Organic Synthesis**.** Oxford: Blackwe ll, capítulo 1, 2004.

MCCARTHY, B.; COLEMAN, J. N.; CZERW, R.; DALTON, A. B.; PANHUIS, M.; MAITI, A.; DRURY, A.; BERNIER, P.; NAGY, J. B.; LAHR, B.; BYRNE, H. J.; CARROLL, D. L.; BLAU, W. J. A microscopic and spectroscopic study of interactions between carbon nanotubes and a conjugated polymer. ***Journal Physical Chemistry B***, v. 106, p.2210-2216, 2002.

MOREIRA, W.; et al. **Materiais, processos, aplicações, desempenhos e tendências**. Associação Brasileira de Materiais Compósitos, p. 37-88, 2008.
OLIVEIRA, B. L. ***Síntese de nanotubos de carbono por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO3 e Fe/NTC como catalizador***. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Rio de Janeiro-COPPE, Rio de Janeiro, 2009.

OLOFSSON, K.; LARHED, M. Microwave-Assisted Organic Syntesis. Oxford: Blackwell, capítulo 2, 2007.

OPELT, C.V. ***Tenacidade à Fratura em Sistemas Epóxi Nanoestruturados***. Dissertação (Mestrado), Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, 2013

PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; DIAS FILHO, N. L.; VECCHIA, G. D. Caracterização físico-química e mecânica do sistema éster de silsexquioxano / resina epóxi DGEBA / dietilenotriamina. ***Revista Matéria***, v. 10, n. 2, p. 317-330, 2005.

RATNA, D. **Handbook of thermoset Resins**. 1. ed. Shawbury: iSmithers, 2009.

REILLY, P.T.A., WHITTEN, W.B. The role of free radical condensates in the production of carbon nanotubes during the hydrocarbon CVD process ***Carbon***, v. 44, p. 1653–1660, 2006.

ROSSI, L. M.; SILVA, F. P.; VONO, L. L. R.; KIYOHARA, P. K.; DUARTE, E. L.; ITRI, R.; LANDERS, R.; MACHADO, G. Superparamagnetic nanoparticles-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. ***Green Chemistry***, v.9, p.379 - 385, 2007.

ROSSI, L. M.; VONO, L. L. R.; SILVA, F. P.; KIYOHARA, P. K.; DUARTE, E. L.; MATOS, J. R. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. ***Applied Catalysis A***, General, v.330, p.139 - 144, 2007.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. ***Physical Properties of Carbon Nanotubes.*** London: Imperial College Press, 1998.

SÁNCHEZ, M. CAMPO M., JIMÉNEZ-SUÁREZ A., UREÑA A. Effect of the carbon nanotube functionalization on flexural properties of multiscale carbon fiber/epoxy composites manufactured by VARIM, ***Composites: Part B***, v. 45, p. 1613–1619, 2013.

SCHANCHE, J.S. Microwave synthesis solutions from personal chemistry. **Molecular Diversity, v. 7,** p. 293 – 300, 2003.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites. ***Composite Science and Technology***, Elsevier , v. 67, p. 3041-3050, 2007.

SHIM, M.; KAM, N.W.S., CHEM, R.J., LI, Y., DAI, H. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition, ***Nano Letters***, v. 2, n. 4, p.285-288, 2002.

SHIZHONG, C.; CHENG, L.; MING, Y.; DENGBO, L.; LI, Z.; ZHAN, W. Solid-phase extraction of Cu, Co and Pb on oxidized single-walled carbon nanotubes and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 170, p.247-251, 2009.

SINGH, K. V.; PANDEY, R. R.; WANG, X.; LAKE, R.; OZKAN, C. S.; WANG, K.; OZKAN M. Covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with peptide nucleic acid: nanocomponents for molecular level electronics. ***Carbon,*** v. 44, p.1730-1739, 2006.

SONG, Y. S.; YOUN, J. R. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites, ***Carbon***, v. 43, Elsevier, p. 1378–1385, 2005.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. ***Química Nova***, v. 30, n. 7, p.1695-1703, 2007.

STRAUSS, C.R.; TRAINOR, R.W. Invited review - developments in microwave-assisted organic chemistry. ***Aust. J. Chem***., Collingwood, v. 48, n. 10, p.1665-1692, 1995.

STUERGA, D.; DELMOTTE, M. ***Microwaves in Organic Synthesis.*** Weinheim: Wiley-VCH, p. 1–34, 2002.

TADA, D. B.; VONO, L. L. R.; DUARTE, E. L.; ITRI, R.; KIYOHARA, P. K.; BAPTISTA, M. S.; ROSSI, L. M. Methylene blue-containing silica coated magnetic particles: a potential magnetic carrier for photodynamic therapy. ***Langmuir***, v. 23, p. 8194 - 8199, 2007.

TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of carbon nanotubes. ***Chemical Review,*** v. 106, p.1105-1136, 2006.

Tinius Olsen – Product Literature
<http://www.tiniusolsen.com/pdf/Bulletin%20123D.pdf> Acesso em 23 de nov. 2013.

VILLORIA, R. G. de; MIRAVETE, A. Mechanical model to evaluate the effect of the dispersion in nanocomposites. Acta Materialia, v.55, n.9, p.3025-3031, mai. 2007.

YAPING, Z.; AIBO, Z.; QINGHUA, C.; JIAOXIA, Z.; RONG, C. Functionalized effect on carbon nanotube / epoxy nanocomposites. ***Material Science and Engineering A***, Elsevier , v. 435-436, p.145-149, 2006.

YOSHIDA, H.; TAKEDA, S.; UCHIYAGA, T.; KOHNO, H.; HOMMA, Y. Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. ***Nano Letters***, v. 8, p. 2082-2086, 2008.

YUAN, J. M; FAN, Z.F.; CHEN, X.H.; WU, Z.J.; HE,L.P. Preparation of polystyrene-multiwallet carbon nanotubo composites with individual-dispersed nanotubos and strong interfacial adhesion. ***Polymer***, v.50, p. 3285-3291, 2009.

YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; LIN, H. C. K. Preparation, morphology and properties of acid and amine modified multiwalled carbon nanotube polyimide composite. ***Composite Science and Technology***, Elsevier, v. 67, p. 2564-2573, 2007.

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

ZHANG, G.; SUN, S.; YANG, D.; DODELET, J.; SACHER, E. The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H_2SO_4/HNO_3 treatment. ***Carbon,*** v. 46, n. 2, p.196-205, February, 2008.

ZHAO, Y. L.; STODDART, F. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. ***Accounts of Chemical Research***, v. 42, n. 8, p. 1161-1171, August 2009.

ZDENKO, S.; DIMITRIOS, T.; KONSTANTINOS, P.; COSTAS G. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties, ***Progress in Polymer Science***, Elsevier, v. 35, p. 357–401, 2010.

Apêndice A – Determinação pelo método de Análise de Variância (ANOVA) da influencia de cada uma das propriedades em relação ao grupo, utilizando os dados obtidos nos ensaios de tação, impacto e flexão. Utilizou-o programa de estatística Minitab.

One-way ANOVA: Tração versus Grupo

```
Source  DF      SS     MS       F      P
Grupo    4  254496  63624  309,55  0,000
Error   13    2672    206
Total   17  257168
S = 14,34   R-Sq = 98,96%   R-Sq(adj) = 98,64%

Grouping Information Using Tukey Method

Grupo     N    Mean  Grouping
RNT_FC05  4  337,25  A
RNT_FC0   4  267,88    B
RNT0      3   73,90      C
RNT05     4   69,50      C
RNT02     3   60,04      C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey 95% Simultaneous Confidence Intervals
All Pairwise Comparisons among Levels of Grupo

Individual confidence level = 99,23%

Grupo = RNT_FC0 subtracted from:

Grupo       Lower   Center    Upper  ---------+---------+---------+---------+
RNT_FC05    37,48    69,38   101,27                    (-*-)
RNT0      -228,43  -193,98  -159,52       (-*-)
RNT02     -242,29  -207,83  -173,38      (-*-)
RNT05     -230,27  -198,38  -166,48       (-*-)
                                  ---------+---------+---------+---------+
                                        -160         0       160       320

Grupo = RNT_FC05 subtracted from:

Grupo    Lower   Center    Upper  ---------+---------+---------+---------+
RNT0   -297,80  -263,35  -228,90  (--*-)
RNT02  -311,66  -277,21  -242,75  (-*-)
RNT05  -299,65  -267,75  -235,85  (-*-)
                                 ---------+---------+---------+---------+
                                       -160         0       160       320

Grupo = RNT0 subtracted from:

Grupo   Lower  Center  Upper  ---------+---------+---------+---------+
RNT02  -50,69  -13,86  22,98                (-*-)
RNT05  -38,85   -4,40  30,05                 (-*-)
                           ---------+---------+---------+---------+
                                 -160         0       160       320

Grupo = RNT02 subtracted from:

Grupo   Lower  Center  Upper  ---------+---------+---------+---------+
RNT05  -25,00    9,46  43,91                (--*-)
                           ---------+---------+---------+---------+
                                 -160         0       160       320
```

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Grupo	N	Mean	Grouping
RNT_FC05	4	337,2	A
RNT_FC0	4	267,9	B
RNT0	3	73,9	C
RNT05	4	69,5	C
RNT02	3	60,0	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Simultaneous Tests
Response Variable Tração
All Pairwise Comparisons among Levels of Grupo

Grupo = RNT_FC0 subtracted from:

Grupo	Difference of Means	SE of Difference	T-Value	Adjusted P-Value
RNT_FC05	69,4	10,14	6,84	0,0001
RNT0	-194,0	10,95	-17,72	0,0000
RNT02	-207,8	10,95	-18,98	0,0000
RNT05	-198,4	10,14	-19,57	0,0000

Grupo = RNT_FC05 subtracted from:

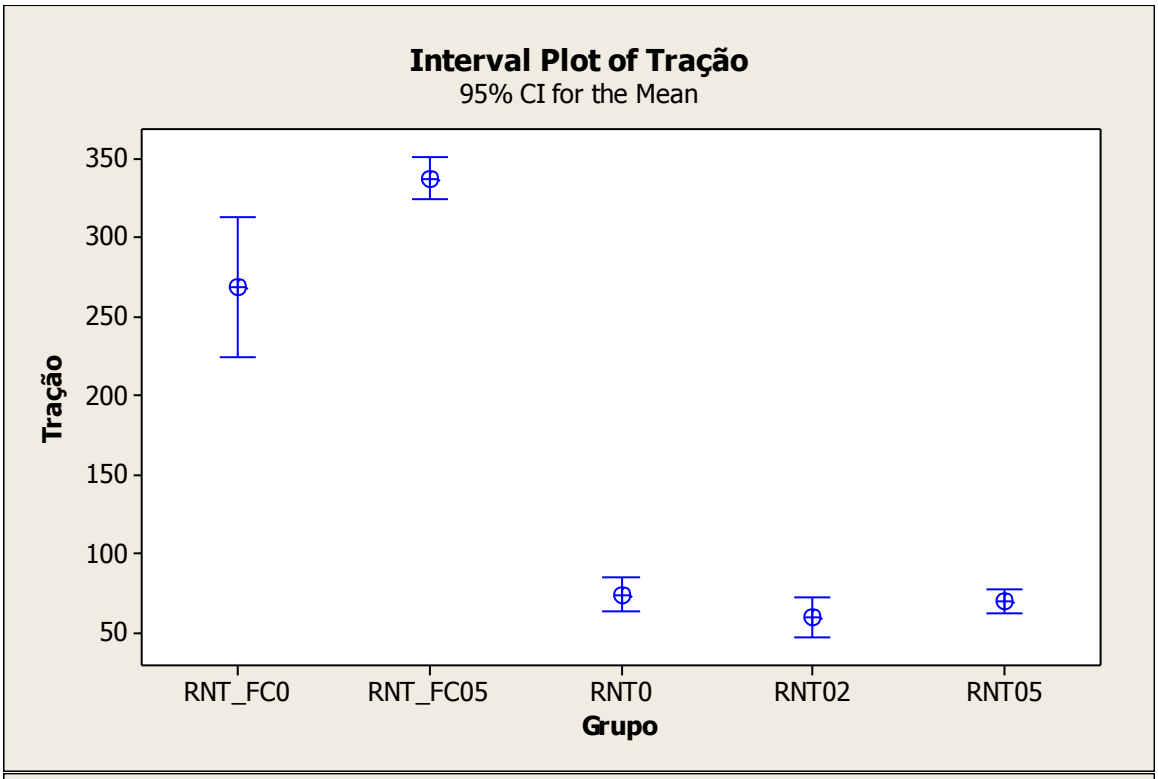
Grupo	Difference of Means	SE of Difference	T-Value	Adjusted P-Value
RNT0	-263,3	10,95	-24,05	0,0000
RNT02	-277,2	10,95	-25,32	0,0000
RNT05	-267,7	10,14	-26,41	0,0000

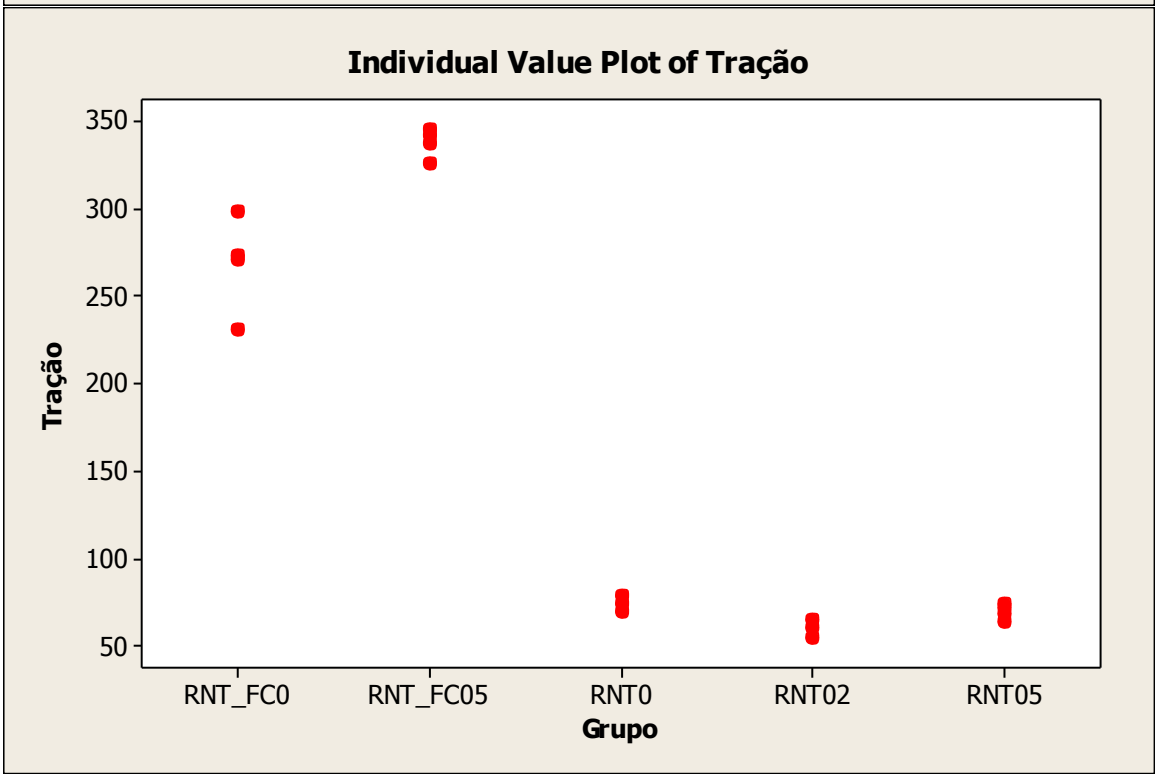
Grupo = RNT0 subtracted from:

Grupo	Difference of Means	SE of Difference	T-Value	Adjusted P-Value
RNT02	-13,86	11,71	-1,184	0,7603
RNT05	-4,40	10,95	-0,402	0,9938

Grupo = RNT02 subtracted from:

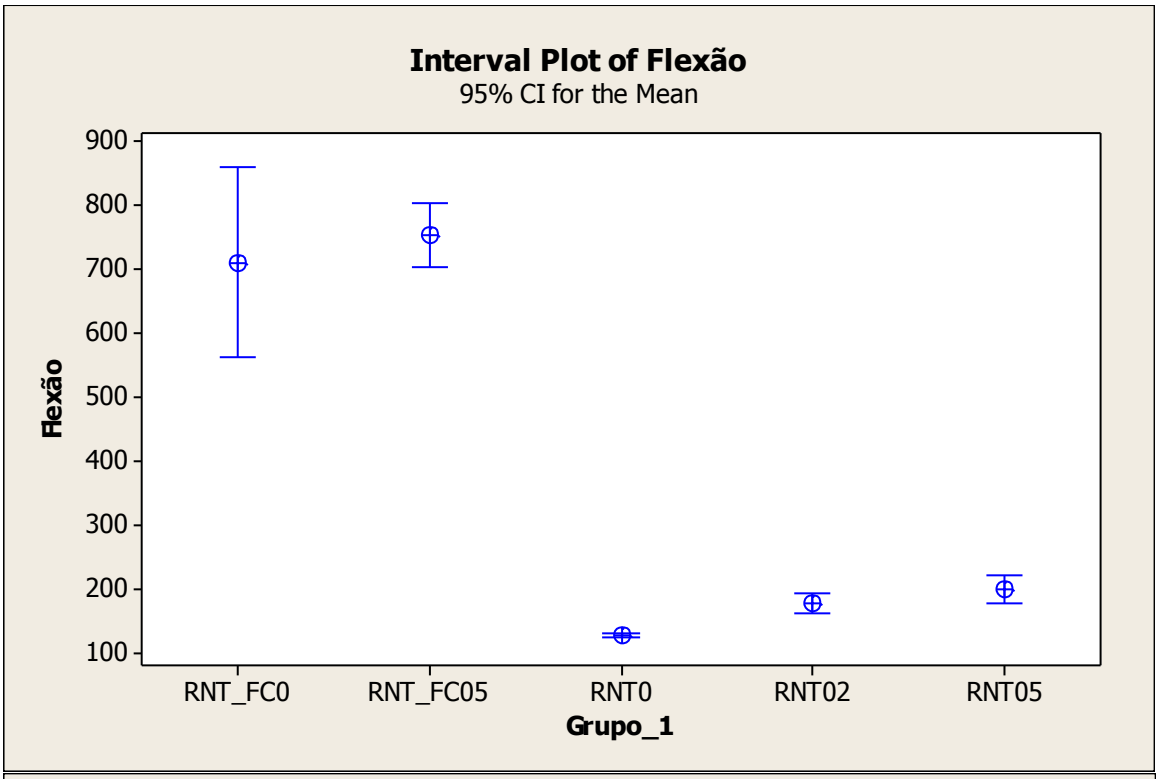
Grupo	Difference of Means	SE of Difference	T-Value	Adjusted P-Value
RNT05	9,457	10,95	0,8636	0,9051

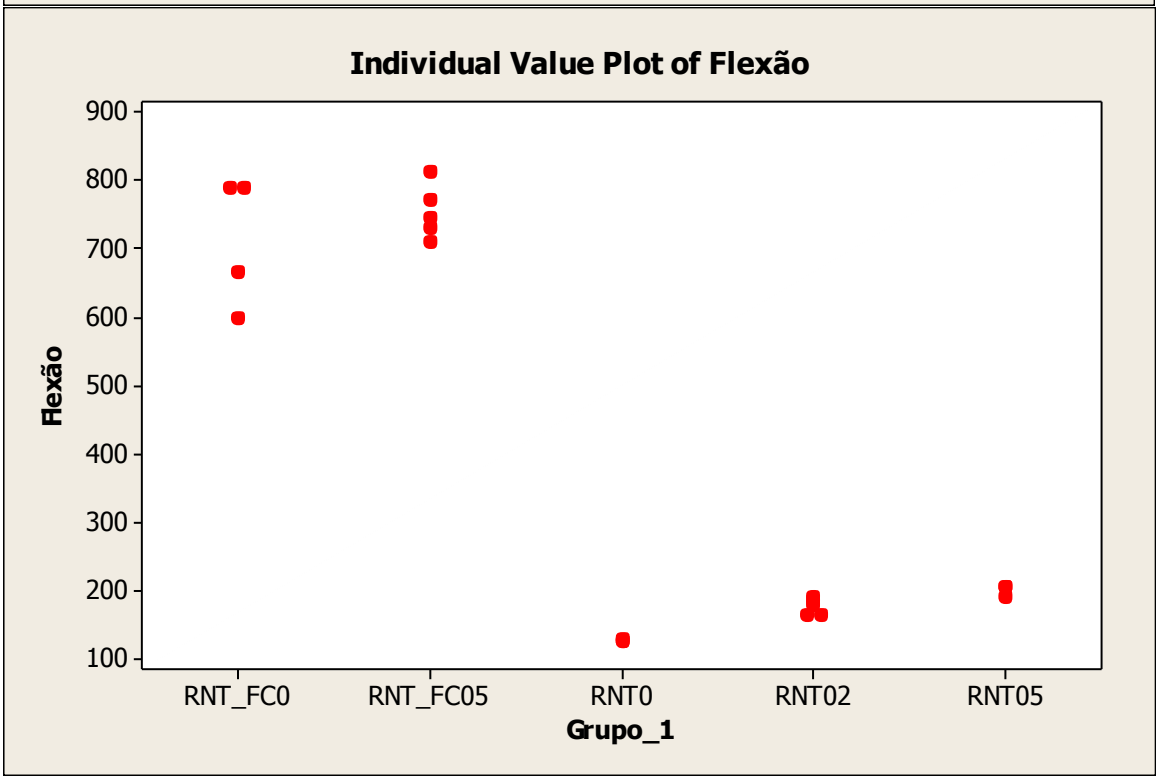

Interval Plot of Tração
95% CI for the Mean
Tração
350
300
250
200
150
100
50
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo


Individual Value Plot of Tração
Tração
350
300
250
200
150
100
50
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo

General Linear Model: Flexão versus Grupo_1

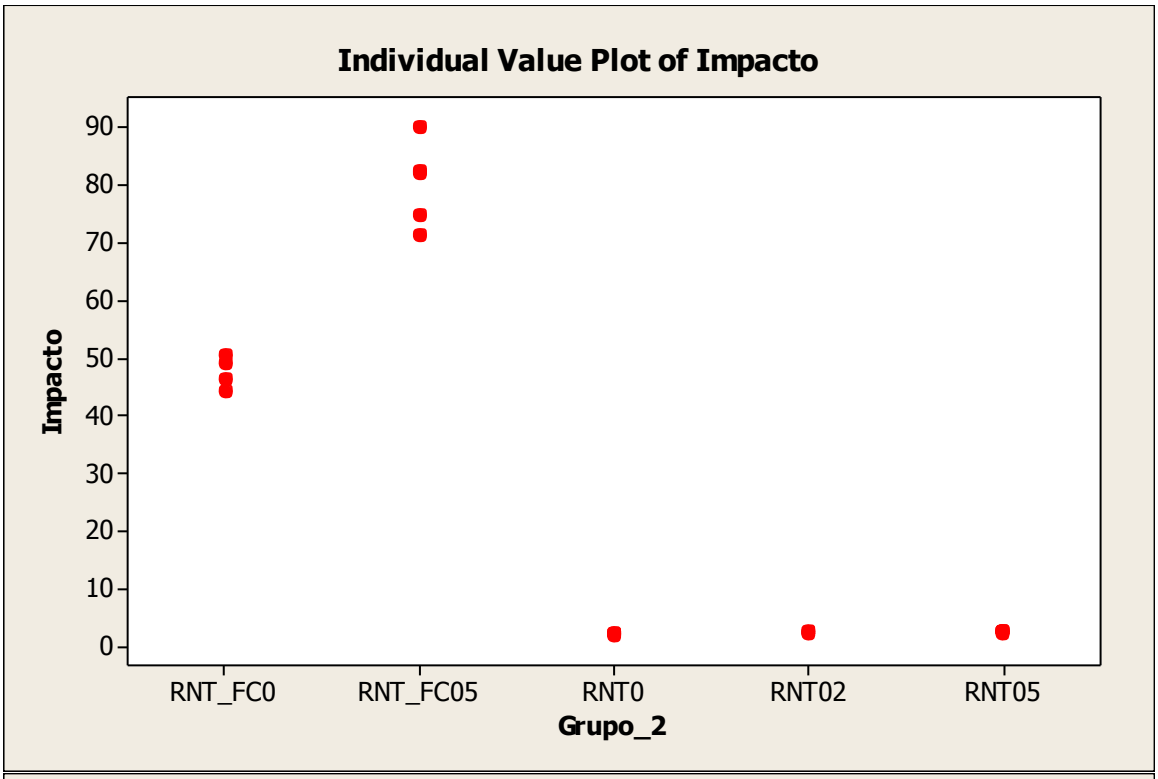
```
Factor   Type   Levels  Values
Grupo_1  fixed       5  RNT_FC0; RNT_FC05; RNT0; RNT02; RNT05

Analysis of Variance for Flexão, using Adjusted SS for Tests

Source   DF   Seq SS   Adj SS  Adj MS       F      P
Grupo_1   4  1599495  1599495  399874  177,66  0,000
Error    15    33762    33762    2251
Total    19  1633257

S = 47,4428   R-Sq = 97,93%   R-Sq(adj) = 97,38%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence
Grupo_1   N   Mean  Grouping
RNT_FC05  5  755,2  A
RNT_FC0   4  712,0  A
RNT05     3  200,3    B
RNT02     5  177,2    B
RNT0      3  127,0    B

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Simultaneous Tests
Response Variable Flexão
All Pairwise Comparisons among Levels of Grupo_1
Grupo_1 = RNT_FC0  subtracted from:

          Difference       SE of           Adjusted
Grupo_1     of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT_FC05        43,2       31,83     1,36    0,6619
RNT0          -585,0       36,24   -16,14    0,0000
RNT02         -534,8       31,83   -16,80    0,0000
RNT05         -511,7       36,24   -14,12    0,0000


Grupo_1 = RNT_FC05  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_1    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT0         -628,2       34,65   -18,13    0,0000
RNT02        -578,0       30,01   -19,26    0,0000
RNT05        -554,9       34,65   -16,01    0,0000


Grupo_1 = RNT0  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_1    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT02        50,20       34,65    1,449    0,6080
RNT05        73,33       38,74    1,893    0,3619


Grupo_1 = RNT02  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_1    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT05        23,13       34,65   0,6677    0,9604
```

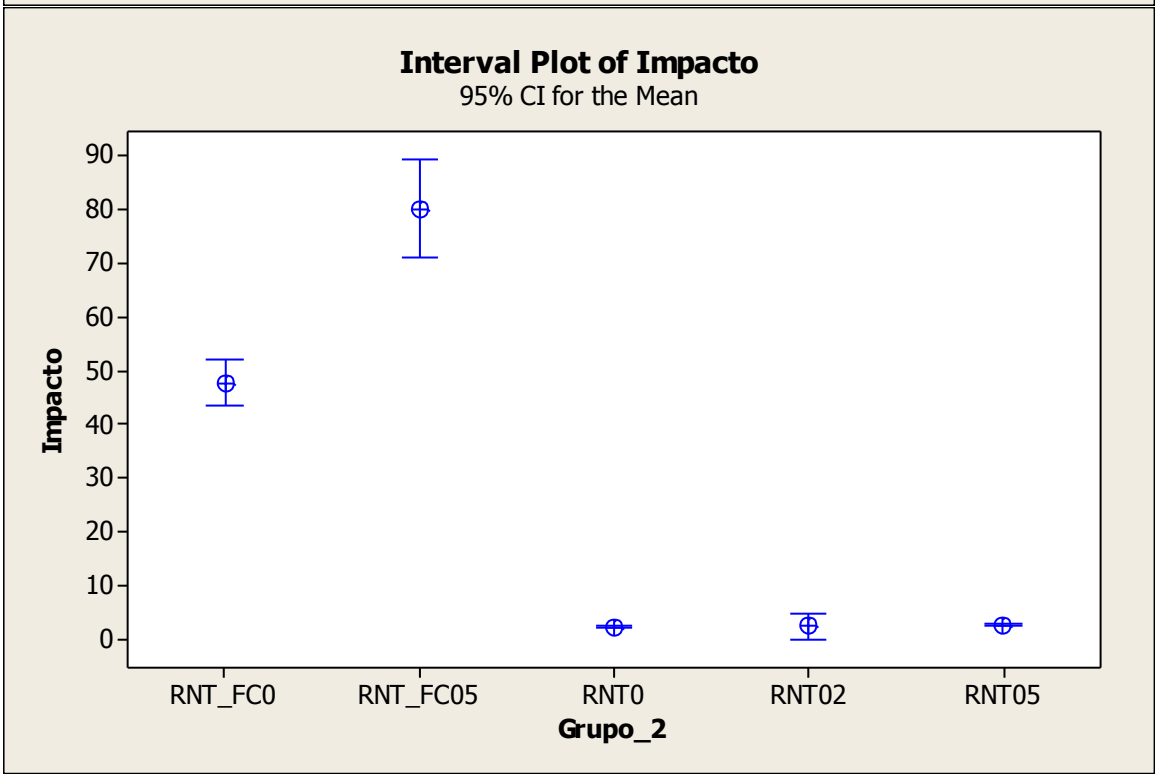

Interval Plot of Flexão
95% CI for the Mean
Flexão
900
800
700
600
500
400
300
200
100
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo_1


Individual Value Plot of Flexão
Flexão
900
800
700
600
500
400
300
200
100
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo_1

General Linear Model: Impacto versus Grupo_2

```
Factor   Type   Levels  Values
Grupo_2  fixed       5  RNT_FC0; RNT_FC05; RNT0; RNT02; RNT05

Analysis of Variance for Impacto, using Adjusted SS for Tests

Source   DF   Seq SS   Adj SS  Adj MS       F      P
Grupo_2   4  21216,7  21216,7  5304,2  315,06  0,000
Error    14    235,7    235,7    16,8
Total    18  21452,4
S = 4,10310   R-Sq = 98,90%   R-Sq(adj) = 98,59%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Grupo_2   N  Mean  Grouping
RNT_FC05  5  80,0  A
RNT_FC0   4  47,5    B
RNT05     5   2,6      C
RNT02     2   2,4      C
RNT0      3   2,2      C

Means that do not share a letter are significantly different.

Tukey Simultaneous Tests
Response Variable Impacto
All Pairwise Comparisons among Levels of Grupo_2
Grupo_2 = RNT_FC0  subtracted from:

          Difference       SE of           Adjusted
Grupo_2     of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT_FC05       32,43       2,752    11,78    0,0000
RNT0          -45,37       3,134   -14,48    0,0000
RNT02         -45,18       3,553   -12,71    0,0000
RNT05         -44,94       2,752   -16,33    0,0000

Grupo_2 = RNT_FC05  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_2    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT0         -77,80       2,996   -25,96    0,0000
RNT02        -77,61       3,433   -22,61    0,0000
RNT05        -77,37       2,595   -29,81    0,0000

Grupo_2 = RNT0  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_2    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT02        0,1900       3,746  0,05073    1,0000
RNT05        0,4340       2,996  0,14484    0,9999

Grupo_2 = RNT02  subtracted from:

         Difference       SE of           Adjusted
Grupo_2    of Means  Difference  T-Value   P-Value
RNT05        0,2440       3,433  0,07108     1,000
```


Individual Value Plot of Impacto
Impacto
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo_2


Interval Plot of Impacto
95% CI for the Mean
Impacto
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
RNT_FC0
RNT_FC05
RNT0
RNT02
RNT05
Grupo_2

Anexo 1

Advanced Materials

HUNTSMAN
Enriching lives through innovation

Araldite® LY 5052
Aradur™ 5052

Sistema epóxi de cura a frio para laminação

Aplicações

O sistema epóxi Araldite LY 5052 / ARADUR 5052 foi especialmente desenvolvido para atender as seguintes aplicações na construção de:
- aviões (aprovado pela LBA - Deutschen Luftfahrt-Bundesamt)
- veículos
- barcos
- equipamentos esportivos
- componentes industriais

Propriedades

Seu fácil manuseio e sua versatilidade atendem aos diversos tipos de processo de fabricação como:
- Laminação manual
- RTM (Resin transfer moulding)
- Moldagem por pressão
- Injeção a vácuo
- Spray-up
- Filament Winding

O produto tem perfeita compatibilidade com diversos tipos de cargas e fibras como vidro, carbono, kevlar e fibras naturais.

Características

Por ser um conjunto de trabalho especialmente desenvolvido para laminação, não necessita acertos de viscosidade e tixotropia, permitindo assim laminação horizontal e vertical apresentando excelente molhabilidade e impregnação, obtendo peças acabadas com alta resistência química e mecânica tão exigida na indústria náutica e aeronáutica, podendo ser tanto curado a frio como em estufas.

Dados Típicos

Araldite LY 5052 - Resina epóxi modificada

Aspecto	líquido claro
Cor (Gardner)	≤ 2
Densidade a 25ºC	1,16 - 1,18 g/cm^3
Viscosidade a 25ºC	1000 - 1500 mPas
Teor Epóxi	6,65 - 6,85 Eq/kg

Aradur 5052

Aspecto	líquido claro
Cor (Gardner)	≤ 4
Densidade a 25ºC	0,93 - 0,95
Viscosidade a 25ºC	40 - 60 mPas
Teor de Amina	9,60 - 9,80 Eq/kg

Proporção de Mistura

Componentes	Partes em peso (g)	Partes em volume (ml)
Araldite LY 5052	100	100
Aradur 5052	38	47

Recomendamos que as proporções acima sejam rigorosamente respeitadas . A não observância da mesma terá como prejuízo a não obtenção das propriedades almejadas.

Viscosidade Inicial (mPas)

a 18 ºC	1150 - 1350
a 25 ºC	600 - 700
a 40 ºC	200 - 250

Tempo de uso da mistura em 100 gramas

a 18 ºC	280 - 320 min
a 25 ºC	220 - 260 min
a 40 ºC	45 - 55 min

Os valores acima representam misturas dos produtos puros. A inclusão de cargas ou fibras poderá modificar significantemente o tempo de uso.

Ciclo de Cura

Cura	Pós-Cura
8 - 16 horas a 25 ºC	7 dias a 25 ºC
4 - 8 horas a 40 ºC	15 horas a 50 ºC
1 - 2 horas a 60 ºC	2 - 10 horas a 80 ºC

O processo de pós cura é fundamental para atingir a totalidade das resistências bem como estabilidade dimensional, contração, etc. da peça confeccionada.

Transição Vitrea (TMA)

Cura	TG
7 dias a 25 ºC	62 - 66 ºC
1 dia a 25 ºC + 20 horas a 40 ºC	74 - 80 ºC
1 dia a 25 ºC + 15 horas a 60 ºC	96 - 106 ºC
1 dia a 25 ºC + 4 horas a 100 ºC	124 - 136 ºC

Resistências Mecânicas

Testes	**7 dias ambiente**	**15 horas à 50 °C**	**8 horas à 80°C**
Resistência a Tração (N/mm^2)	49 - 71	82 - 86	84 - 86
Resistência a Tração até a ruptura (N/mm^2)	49 - 71	80 - 83	80 - 84
Resistência a Flexão (N/mm^2)		126 - 128	118 - 121
Alongamento até a quebra (%)		9,4 - 11,1	8,5 - 13,4
Absorção de água (%)	0,70 - 0,80		0,65 - 0,70
Resistência a Flexão (N/mm^2) - corpo de prova de 16 camadas (4mm) de tecido de vidro (280 - 300 g/m^2) conteúdo de 45% de fibra.			440 - 490
Resistência a Tração (N/mm^2) - corpo de prova de 16 camadas (4mm) de tecido de vidro (280 - 300 g/m^2) conteúdo de 45% de fibra.			360 - 390
Idem o acima após 30 dias em H_2O a 23 °C			380 - 400

Armazenamento	Araldite LY 5052 e Aradur 5052 devem ser armazenados a 18-25°C, num lugar seco e, se possível, na embalagem original lacrada. Tempo de armazenamento: 1 ano mínimo. Para maiores informações, veja vencimento no rótulo da embalagem do produto
Precauções e Uso	Como acontece no trabalho com muitos produtos químicos, é preciso também, na manipulação de resinas epoxi e endurecedores, observar as recomendações de higiene do trabalho. O nosso folheto *Higiene de Trabalho* orienta pormenorizadamente sobre os preceitos de tratamento a serem observados, que colocamos, a pedidos, à disposição dos nossos clientes.
Importante	As informações contidas neste folheto são dados orientativos e não representam nossa especificação, portanto não podem ser utilizados como parâmetro de aprovação ou controle de qualidade para nossos produtos. "Os nomes **Araldite e Aradur** são marcas registradas de propriedade e uso licenciado para HUNTSMAN, e suas afiliadas" Estas informações são baseadas no estágio atual dos nossos conhecimentos. Quaisquer conclusões ou recomendações são, porém, feitas sem responsabilidade da nossa parte. Compradores e usuários devem fazer a sua própria avaliação dos nossos produtos, levando em consideração as condições e as exigências adequadas. Em caso de dúvida solicitamos que entrem em contato através dos endereços abaixo.

HUNTSMAN

Av. Prof. Vicente Rao, nº 90 - Brooklin
Cep 04636-000 - São Paulo - Brasil
Fone: +55-11- 5532-7393
Fax : +55-11- 5543-6386
http://www.huntsman.com

Anexo 2

SIGMA-ALDRICH®

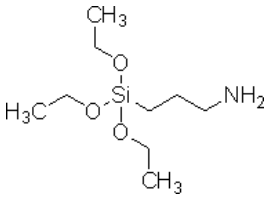
sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA
Website: www.sigmaaldrich.com
Email USA: techserv@sial.com
Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
(3-Aminopropyl)triethoxysilane - 99%

Product Number:	**440140**
CAS Number:	919-30-2
MDL:	MFCD00008207
Formula:	C9H23NO3Si
Formula Weight:	221.37 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Supplier - Purity	≥ 98.50 %
Dow Corning Data	
Color Test	≤ 25 APHA
Dow Corning Data	
Product of Supplier	Confirmed
Dow Corning	

Specification: PRD.0.ZQ5.10000027944

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Anexo 3

Technical Datasheet

Panex® 35 Continuous Tow

ZOLTEK

Commercial Carbon Fiber for Industrial Applications

Description

Panex® 35 continuous carbon fiber is manufactured from polyacrylonitrile (PAN) precursor. The consistency in yield and mechanical properties that are provided by large filament count strands gives the user the ability to design and manufacture composite materials with greater confidence and allows for efficient and fast buildup of carbon fiber reinforced composite structures.

Panex® 35 50K fibers are available with a variety of sizing formats for different composite processing methods and for compatibility with a wide range of standard resin systems. Zoltek quality focuses on spool to spool consistency yielding low coefficients of variation.

Recommended Use

Any article or component benefiting from the unique properties of carbon fiber composites.

Applications

Wind energy, automotive, petroleum production, aviation, marine, industrial, other transportation, medical (including X-ray), sports and recreation, etc.

Material Overview	SI	US
Tensile Strength	4,137 MPa	600 ksi
Tensile Modulus	242 GPa	35 msi
Electrical Conductivity	0.00155 ohm-cm	0.00061 ohm-in
Density	1.81 g/cc	0.065 lb/in^3
Fiber Diameter	7.2 microns	0.283 mils
Carbon Content	95%	95%
Yield	270 m/kg	400 ft/lb
Spool Weight	5.5 kg, 11 kg	12 lb, 24 lb
Spool Length	1,500 m , 3,000 m	1,640 yd, 3,280 yd

Zoltek Corporation | 3101 McKelvey Rd. | St. Louis, MO 63044
P: 314-291-5110 | F: 314-291-8536 | E: sales@zoltek.com | W: www.zoltek.com