



Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Silvio Luiz Francisco Osório

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO, ELÉTRICO E TÉRMICO DA
RESINA EPÓXI REFORÇADA COM NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFENO
PARA USO AERONÁUTICO**

Belo Horizonte

31 de Agosto de 2018

Sílvio Luiz Francisco Osório

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO, ELÉTRICO E TÉRMICO DA RESINA EPÓXI REFORÇADA COM NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFENO PARA USO AERONÁUTICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado - orientador

Belo Horizonte

31 de Agosto de 2018

O83a Osório, Silvio Luiz Francisco.
Avaliação do desempenho mecânico, elétrico e térmico da resina epóxi reforçada com nanotubos de carbono e grafeno para uso aeronáutico / Silvio Luiz Francisco Osório. - 2018.
90 f. : il., fotos, grafs., tabs.
Orientador: Claudinei Rezende Calado.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2018.
Bibliografia.

1. Materiais compósitos. 2. Resinas epóxi. 3. Nanotubos de carbono. 4. Grafeno. I. Calado, Claudinei Rezende. II. Título.

CDD: 620.112

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO MECÂNICO, ELÉTRICO E TÉRMICO DA
RESINA EPÓXI REFORÇADA COM NANOTUBOS DE CARBONO E GRAFENO
PARA USO AERONÁUTICO**

Dissertação apresentada em 31 de agosto de 2018 por Silvio Luiz Francisco Osório, ao Curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pelos professores:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado - orientador
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Belo Horizonte
31 de Agosto de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, sem Ele nada seria possível;

À toda minha família pelo apoio incondicional e incentivo durante toda a trajetória;

À minha filha Mariette Osório pelo apoio nas pesquisas e traduções;

Ao professor orientador Claudinei Rezende Calado pelo conhecimento compartilhado, pela confiança e por toda assistência durante a realização deste trabalho;

Ao professor Cleverson Fernando Garcia pelo incentivo, orientações e pela participação na banca;

Ao professor Sidney Nicodemos da Silva pelo seu envolvimento, disponibilidade, ajuda e incentivo à pesquisa;

Ao professor Wellington Lopes e à Olívia Gomes, monitora do laboratório de polímeros, pela sua disponibilidade e suporte técnico na preparação do equipamento e durante a realização dos ensaios;

À Caroline, secretária do Mestrado do DEMAT, pela paciência e ajuda com as questões burocráticas;

À Phosther Tecnologia e ao Sr. Lupércio Tarcísio de Oliveira pelas amostras de material e pelo uso do laboratório da Empresa;

Aos brilhantes colegas do Mestrado Fabiane, Cristina, Victor, Marcelo e Ítalo, pela parceria e cooperação na realização dos ensaios;

A todos ex-companheiros da Embraer, em especial José M. Marlet, Erich Robert, Marcos Roberto e Mário Lott, pelo companheirismo, apoio e incentivo;

E a todos os amigos e familiares que me apoiaram, incentivaram e torceram pela conclusão deste trabalho.

Muito Obrigado!

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

O presente estudo avalia o desempenho mecânico, condutividade elétrica e condutividade térmica da matriz de resina epóxi com inserção de diferentes teores de nanotubos de carbono e de grafeno para aplicação em aeronaves em materiais compósitos com reforço de fibra de carbono. A resina epóxi é um material frágil e com baixa tenacidade à fratura, o que pode ocasionar o surgimento de microtrincas, que podem se propagar e colocar em risco a estabilidade estrutural do compósito. Os nanomateriais, como nanotubos de carbono e grafeno, por outro lado, além de elevada resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos, possuem alta condutividade térmica e elétrica. Nesse sentido, foram confeccionados diferentes compósitos de resina epóxi (recomendada para uso em estruturas aeronáuticas) com cargas de nanotubos de carbono e de grafeno, variando seu teor entre 0,1 % e 0,5 % em massa. Os compósitos obtidos foram submetidos a ensaios mecânicos e análises físico-químicas para determinar o compósito de melhor performance, em comparação com a resina epóxi pura. Os resultados dos ensaios mecânicos de Tração e Flexão realizados comprovaram as expectativas, ou seja, houve melhora nas propriedades mecânicas da resina reforçada com nanotubos de carbono e com grafeno, sendo que a combinação que proporcionou melhor resultado foi a de resina epóxi com inserção de 0,5% em massa de grafeno II. Nesta condição em particular, o limite de resistência à tração e a tenacidade apresentaram aumento de mais de 100 %. Outro dado expressivo e importante, foi o aumento de 4 vezes na condutividade térmica do material, obtido pela combinação com apenas 0,1 % em massa de grafeno. Os dados obtidos experimentalmente revelam que a inserção de baixos teores de nanomateriais à matriz polimérica, sobretudo o grafeno, confere ao nanocompósito resultante características mecânicas e térmicas muito superiores. Conclui-se portanto que este nanocompósito apresenta um grande potencial para substituir a resina epóxi em componentes aeronáuticos, como asa e fuselagem, os quais tendem a ser mais leves e mais resistentes.

Palavras-chave: Materiais compósitos. Propriedades mecânicas. Nanotubos de carbono. Grafeno.

ABSTRACT

The present research investigates the mechanical performance and electrical and thermal conductivity of epoxy resin matrix loaded with carbon nanotubes and graphene for application with carbon fibers on aircrafts components, manufactured on composite materials. The epoxy resin currently used presents high fragility and low tenacity to fracture, both are typical conditions to appearance of micro-cracks, once propagated can put the composite structural stability in risk. In addition, epoxy resins have not good thermal and electrical conductivity. On the other hand, the nanomaterials, as carbon nanotubes and graphene, have a very high mechanical resistance, flexibility and high tenacity to fracture when folded or twisted. Also, they have high thermal and electrical conductivity. In this sense, samples of epoxy resin (recommended for aerospace structures) with the insertion of different quantities of carbon nanotubes and graphene (between 0,1 and 0,5 % of mass) were prepared. The nanocomposite combinations obtained were submitted to mechanical tests and physical/chemical analysis, in order to determinate the combination which provide the best mechanical, electrical and thermal performance, in comparison to the pure resin. The first results of tension and bending tests corroborated with expectations. There was an increase in the mechanical properties of the resin reinforced with carbon nanotubes and graphene, compared to the pure epoxy resin. The combination which provided better result was the epoxy resin with addition of 0,5% in mass of graphene II. In this particular condition, both the limit of resistance to tension and tenacity of the material increased more than twice. Another important and significant result was the increase of 4 times in the thermal conductivity, achieved by combination with only 0,1% of graphene inserted on the resin. So, the data obtained experimentally indicated that insertion of very low contents of nanomaterials (in special graphene) to the polimeric matrix provides superior mechanical and thermal characteristics to final nanocomposite. As conclusion, the nanocomposites found in this research present high potential for replacing pure epoxy resin on aeronautical components, as wing and fuselage, which could be even more resistant and lighter.

Key-words: Composite materials. Mechanical properties. Carbon nanotubes. Graphene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes em compósitos da aeronave EMB-314 Tucano	18
Figura 2 - Representação estrutural da resina epóxi.....	19
Figura 3 - Fluxograma das operações básicas para a obtenção da peça final.....	24
Figura 4 - Representação da estrutura do nanotubo de carbono.....	26
Figura 5 - Classificação dos nanotubos de carbono.....	27
Figura 6 - Representação da estrutura do grafeno	29
Figura 7 - Representação dos tipos de dispersão e distribuição de nanopartículas ..	34
Figura 8 - Representação do processo de dispersão por ultrassonificação	35
Figura 9 - Representação do processo de dispersão por agitação mecânica.....	36
Figura 10 - Representação dos tipos de lâminas para misturador mecânico.....	37
Figura 11 - Representação do processo de dispersão por calandragem.....	38
Figura 12 - Representação da rede de percolação de fibras em uma matriz.....	42
Figura 13 - Representação da relação entre a razão de aspecto do NTC e o limiar da percolação.....	44
Figura 14 - Representação de feixe de fibras conectadas formando trilhas.....	45
Figura 15 - Mesa de vidro para deposição e cura dos materiais	46
Figura 16 - Misturador mecânico utilizado na preparação das amostras.....	47
Figura 17 - Demarcação do molde para deposição dos materiais	47
Figura 18 - Fluxograma do processamento do compósito 1 - resina epóxi pura	51
Figura 19 - Fluxograma do processamento dos compósitos (de 2 a 10) - resina epóxi com adição de NTC e grafeno.....	52
Figura 20 - Equipamento de corte por jato d'água	54
Figura 21 - Dimensões dos CDPs conforme ASTM D-638 tipo I.....	55
Figura 22 - Equipamento universal de ensaios mecânicos	55
Figura 23 - Equipamento utilizado para ensaio de microdureza.....	56
Figura 24 - Representação do método do fio quente	57
Figura 25 - Representação do método de duas pontas	59
Figura 26 - Megômetro utilizado para medir a resistência elétrica do compósito	60
Figura 27 - HIPOT utilizado para medir a resistência elétrica do compósito	61
Figura 28 - Cdps para ensaio de tração.....	62
Figura 29 - Painéis de resina epóxi com inserção de grafeno	63

Figura 30 - Ensaio mecânico de tração e flexão	64
Figura 31 - Variação do LRT em função da quantidade de nanocarga.....	67
Figura 32 - Comportamento tensão-deformação em tração dos compósitos 1 e 7....	68
Figura 33 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra de resina pura.....	70
Figura 34 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com NTC.....	71
Figura 35 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com grafeno I.....	72
Figura 36 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com grafeno II.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do sistema epóxi LY5052.....	48
Tabela 2 - Características mecânicas e viscosidade do sistema epóxi LY5052.....	48
Tabela 3 - Características geométricas e grau de pureza da amostra de NTC	49
Tabela 4 - Análise química das amostras de grafeno.....	49
Tabela 5 - Compósitos de resina epóxi e nanomateriais	50
Tabela 6 - Resultados dos ensaios mecânicos dos compósitos	65
Tabela 7 - Resultados de condutividade térmica dos compósitos.....	74
Tabela 8 - Resultados de resistência elétrica dos compósitos	77

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CDP	Corpo de Prova
CFRP	Polímero Reforçado de Fibra de Carbono
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
EDX	Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GPLs	Nanoplaquetas de grafeno
GNSs	Nanofolhas de grafeno
LRT	Limite de Resistência à Tração
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWNTC	Nanotubos de carbono de camadas múltiplas
NTC	Nanotubos de carbono
SWNTC	Nanotubos de carbono de camada única
TRC	Sistema de calandragem envolvendo 3 rolos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
OBJETIVOS	16
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.1 Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial	17
1.2 Matrizes Termofixas - basicamente as resinas epóxi	19
1.3 Tipos de Reforços	21
1.4 Processamento dos materiais compósitos	23
1.5 Nanomateriais	24
1.5.1 Nanotubos de carbono (NTC)	26
1.5.2 Grafeno	28
1.6 Matrizes Termofixas Nanoestruturadas	31
1.7 Processos de dispersão dos nanomateriais	33
1.8 Perfil estrutural, térmico e elétrico das matrizes termofixas nanoestruturadas	39
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA DA PESQUISA	46
2.1 Materiais e equipamentos	46
2.2 Caracterização da matriz polimérica e dos nanomateriais	48
2.3 Preparação das amostras e compósitos	50
2.4 Processamento para obtenção dos compósitos estudados	50
2.5. Ensaio	54
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
3.1. Preparação dos compósitos	62
3.2. Ensaio Mecânicos	64
3.3. Análise Microestrutural	70
3.4. Condutividade Térmica	74
3.5. Condutividade Elétrica	76

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
4.1. Conclusão.....	80
4.2. Sugestões para trabalhos futuros	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

INTRODUÇÃO

Inúmeras tecnologias modernas, por necessitarem de materiais com combinações de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, pelos materiais cerâmicos e pelos polímeros convencionais, só se tornaram viáveis com o advento dos materiais compósitos. Conquistas científicas relevantes nas áreas aeronáutica, aeroespacial, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística, construção civil, de artigos esportivos, entre outras, devem-se ao uso desse tipo de material. O uso de compósitos, principalmente os reforçados por carbono, permite uma significativa redução do peso de determinadas estruturas, além de melhorar as resistências à corrosão e à fadiga de componentes de aeronaves, plataformas marítimas de petróleo, satélites, submarinos, foguetes, veículos automotores, trens de alta velocidade, artigos esportivos, como raquetes de tênis e tacos de golfe, implantes ortopédicos entre outras aplicações (MUNHOZ, 2016).

A utilização dos materiais compósitos avançados em partes estruturais de aeronaves, vem aumentando a cada ano, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e por permitirem flexibilidade no projeto de peças de geometria complexa. Dentre os materiais compósitos mais utilizados na indústria aeroespacial encontra-se o compósito de matriz polimérica (resina epóxi em geral) reforçada com fibras de carbono. As matrizes poliméricas reforçadas com fibras de carbono têm correspondido muito bem ao desafio da indústria aeronáutica em produzir componentes com alta resistência mecânica, de forma a suportar os esforços a que estes são submetidos nas diversas condições de vôo. A substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais permite uma redução de peso da aeronave, da ordem de 20 a 30%, além de 25% na redução do custo final de obtenção das peças (RESENDE e BOTELHO, 2000).

Segundo Nogueira (2004), embora os materiais compósitos ofereçam todas estas vantagens, a sua aplicação na construção de aeronaves tem sido limitada por conta da baixa tenacidade à fratura da matriz polimérica, o que pode dar origem à micro-trincas entre as camadas do compósito. As micro-trincas deterioram a rigidez do material sob cargas cíclicas, colocando em risco a estabilidade estrutural do componente, sobretudo asas e fuselagens.

Contudo, com a recente descoberta dos materiais nanocompósitos poliméricos, foi criada uma nova dimensão no campo da ciência de materiais. Os nanocompósitos poliméricos, assim denominados quando há incorporação de nanopartículas aos materiais compósitos, passaram a receber grande atenção nos meios acadêmicos e industriais, quando pesquisadores da Toyota Motor Corporation demonstraram melhora significativa das propriedades mecânicas da matriz de Nylon-6 com a adição de montmorilonita. Desde então, a adição de nanopartículas em matrizes poliméricas tem sido alvo de diversos ramos da indústria, como automobilística, aeroespacial, de construção civil, eletrônica, engenharia mecânica, medicina, entre outras. Pesquisas recentes apontaram uma melhoria significativa das propriedades físico-químicas e mecânicas da matriz polimérica com a adição de nanopartículas, como nanotubos de carbono e grafeno, por oferecerem uma combinação de módulo de elasticidade e resistência à tração elevados, baixa densidade e tamanho em escala nanométrica (KUIILLA *et al.*, 2010).

Os nanocompósitos apresentam-se com grande potencial para aplicação no setor aeroespacial por oferecerem novas e maiores possibilidades de diminuição do peso e aumento da resistência da estrutura da aeronave, inclusive com chances reais de eliminar as restrições ao uso de materiais compósitos (aumentando a tenacidade à fratura da matriz polimérica, por exemplo). E ainda, caso as expectativas de redução de peso e de aumento da resistência estrutural em relação aos nanocompósitos sejam confirmadas, o custo operacional da aeronave assim como o impacto ambiental causado pela sua operação tendem a diminuir, pois o consumo de combustível nas viagens deverá ser menor em relação ao consumo atual.

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Desenvolver um novo compósito de matriz polimérica à base de epóxi, a partir da inserção de grafeno e nanotubos de carbono, visando redução de peso e melhoria das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, a ser aplicado em partes estruturais de aeronaves, como asas e fuselagens.

Objetivos Específicos

- a) Avaliar o desempenho mecânico, elétrico e térmico de corpos de prova de resina epóxi, a partir da inserção gradual de nanotubos de carbono e grafeno, em teores de 0,1%, 0,3 % e 0,5 % em massa;
- b) Comparar os dados obtidos nos ensaios das composições de resina epóxi com inserções de nanotubos de carbono e de resina epóxi com inserções de grafeno, tomando os dados da resina epóxi pura como referência;
- c) Identificar a composição que proporciona os melhores resultados em relação à resina epóxi pura e avaliar o potencial de utilização deste novo material na indústria aeronáutica.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial

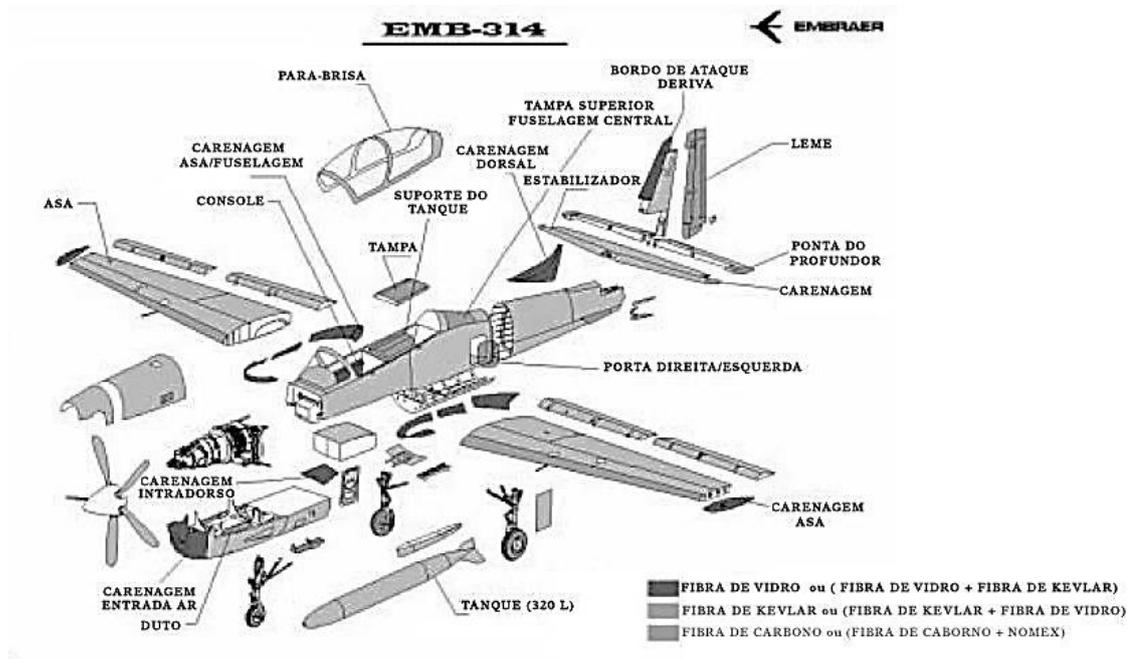
A partir da década de 1960, os materiais compósitos de alto desempenho foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeroespacial. Os avanços dos compósitos criaram novas oportunidades para estruturas com baixo peso, favorecendo o desenvolvimento de sistemas estratégicos, como na área de mísseis, foguetes e aeronaves de geometrias complexas. Durante o conflito no sudeste da Ásia, no Vietnã, em ambiente de floresta, novos desafios surgiram na área de materiais. Como consequência, novos plásticos foram desenvolvidos para atender a indústria de eletroeletrônicos, que necessitava de maior resistência a climas úmidos. Revestimentos de aeronaves também foram obtidos especificamente para minimizar os efeitos de corrosão, erosão e minimizar sinais de infravermelho. Outros plásticos foram pesquisados visando a confecção de paraquedas e a construção de artefatos mais resistentes a fluidos hidráulicos. No conflito com o Iraque, mais uma vez, a indústria aeronáutica surpreendeu o setor tecnológico com o lançamento da aeronave F-117, construída em compósitos de fibras de carbono com matrizes epóxi e bismaleimida, apresentando, ainda, a característica de baixa detecção por radares (RESENDE e BOTELHO, 2000).

Como definição básica, os materiais compósitos são uma combinação de dois os mais componentes distintos, o que produz um novo material com propriedades resultantes mais atrativas em relação aquelas dos constituintes individuais. Existem vários tipos de materiais compósitos, dos quais são constituídos basicamente de um certo tipo de reforço, embebido de uma matriz polimérica (NOGUEIRA, 2004).

Com relação às matrizes poliméricas utilizadas na impregnação dos reforços, 40% são do tipo epóxi, 20% relativas a sistemas para uso em mais altas temperaturas, em relação à epóxi, tipos bismaleimidadas e alguns termoplásticos e 40% demais tipos de resinas. Os compósitos de fibras contínuas com matriz termorrígida estão sendo utilizados na obtenção de componentes internos e externos, nervuras de asas, portas de trens de aterrissagem, radome do Hércules C-130, flapes, partes estruturais do F-16, bordos de ataque, entre outras. A Figura 1 apresenta a aeronave Tucano produzida pela Embraer, mostrando os componentes fabricados em compósitos

termorrígidos, utilizando como reforço fibras de carbono, kevlar e vidro, com matriz de resina epóxi (RESENDE e BOTELHO, 2000)

Figura 1 - Componentes em compósitos da aeronave EMB-314 Tucano



Fonte: Resende e Botelho (2000)

Entre as aeronaves mais modernas, estão o B-787 Dreamliner, fabricado pela Boeing, e o A-350 XWB, fabricado pela Airbus. O B-787 entrou em produção em dezembro de 2009. Seu primeiro vôo foi cercado de expectativas, pois esta aeronave possui fuselagem, asa e empenagens em materiais compósitos. Pela primeira vez em uma aeronave comercial, os compósitos atingiram a marca de 50% em massa de toda a estrutura da aeronave. Assim, os compósitos comandaram o centro das atenções no palco mundial aeroespacial. E esta tendência foi amplamente reforçada, logo em seguida, pelo design e desenvolvimento do A-350 XWB, cuja estrutura possui 53% de sua massa em materiais compósitos. Estas duas aeronaves foram o marco de uma transformação há muito tempo esperada e que já alcançou não somente o mercado de aeronaves da aviação comercial, mas também a aviação militar. O interesse na aplicação de estruturas com materiais compósitos continua a aumentar, devido essencialmente às suas propriedades mecânicas superiores, combinadas com baixo peso, em relação às estruturas metálicas (LEITE, 2014).

1.2 Matrizes Termofixas - basicamente as resinas epóxi

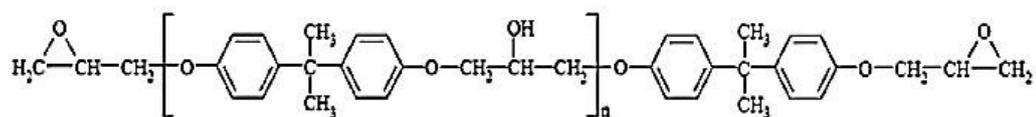
As matrizes termofixas, especialmente a resina epóxi, são muito utilizadas em compósitos com fibra de carbono (CHUNG, 2009).

Matrizes com alto módulo e resistência são usadas como componente principal em muitos tipos de aplicação e através de uma ampla variedade de setores. Eles são usados como matrizes em materiais compósitos de polímero reforçado com fibras, a partir de estruturas leves avançadas, como a fuselagem do Boeing 787 e Airbus A350, grandes lâminas de turbinas eólicas e equipamentos pequenos, como raquetes de tênis (DOMUN *et al.*, 2017).

Os polímeros termorrígidos são mais utilizados para uso estrutural em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como alta rigidez, elevada estabilidade térmica, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento elétrico e térmico, resistência à fluência e relaxação. As resinas epóxi são mais caras e além das aplicações estruturais, também são muito utilizadas em aplicações aeroespaciais por possuírem melhores propriedades mecânicas e melhores resistências à umidade do que os poliésteres, poliuretanos e as resinas vinílicas (SILVA, 2011).

As resinas epóxi são polímeros termofixos de alto desempenho, contendo pelo menos dois grupos epóxi (um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono) em sua molécula e as mais utilizadas têm como base o diglicidil éter do bisfenol-A, conforme mostrado na Figura 2. Apesar do custo mais elevado que as resinas poliésteres, a resina epóxi apresenta melhor resistência à umidade, menor encolhimento durante a cura, temperatura de uso mais elevada e boa adesão com o reforço (CHAWLA, 2011).

Figura 2 - Representação estrutural da resina epóxi



Fonte: Levy Neto e Pardini (2006)

Devido à grande aderência, a resina epóxi é a matriz polimérica mais utilizada. Apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, é dimensionalmente estável e apresenta baixo custo. A baixa massa molar da resina não curada confere alta mobilidade molecular durante o processo, fazendo com que a resina se espalhe facilmente sobre a superfície de algumas fibras utilizadas como reforço (CHUNG, 2009).

Devido à grande quantidade de ligações cruzadas, os polímeros termofixos possuem um comportamento extremamente frágil à temperatura ambiente. Para não impossibilitar a aplicação destes materiais em componentes estruturais, os fabricantes deste tipo de polímero têm-se utilizado de algumas técnicas visando o aumento da tenacidade à fratura. A escolha do método de tenacificação a ser empregado varia de acordo com o comportamento apresentado pela matriz polimérica, assim como sua futura aplicação. Uma técnica bastante utilizada, no caso de matrizes que apresentem certo grau de ductilidade, consiste na introdução de modificadores com menor rigidez que a matriz, como elastômeros. Já a utilização de partículas termoplásticas é recomendada no caso de matrizes com comportamento pouco dúctil (ou frágil). Finalmente, partículas rígidas são recomendadas quando o objetivo é o aumento da tenacidade juntamente com a rigidez da matriz polimérica (OPELT *et al.*, 2014).

Segundo Domun *et al.* (2017), mesmo com todo o esforço dos fabricantes em buscar novas maneiras para aumentar a tenacidade da resina epóxi, a baixa resistência à fratura ainda é uma das principais desvantagens deste polímero, principalmente quando o componente produzido por este é submetido a esforços cíclicos. Muitos pesquisadores têm direcionado seus trabalhos no aumento da resistência de fratura de epóxi. Uma abordagem comum para aprimorar a resistência de fratura do epóxi é a adição de cargas de nanomateriais à matriz do epóxi, introduzindo novos mecanismos para absorção de energia durante os processos de fratura.

As nanopartículas quando dispersas em matriz polimérica promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. As cargas com dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica, e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da

homogeneidade do material. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas, ou elétricas superiores (ESTEVES, 2004).

Segundo Hadavinia *et al.* (2015), vários nanomateriais vêm sendo estudados visando o aumento da tenacidade à fratura de polímeros, sobretudo a resina epóxi. Segundo pesquisas recentes, os materiais mais promissores para este fim são os nanotubos de carbono, grafeno, nanoargila e nanosílica. Alguns estudos já realizados comprovaram uma melhora significativa das propriedades mecânicas da matriz polimérica com a inserção de baixos teores de nanomateriais. Por exemplo, foi verificado um aumento da tenacidade à fratura da resina epóxi, da ordem de 110 %, com inserção de apenas 0,5 % em massa de grafeno.

1.3 Tipos de Reforços

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, fibras curtas, nanocristais de celulose, ou partículas. Tecnicamente, os compósitos reforçados com fibras são os mais importantes e os mais utilizados, uma vez que com este tipo de reforço os materiais se tornam mais resistentes e rígidos que com qualquer outro tipo de reforço. As fibras sintéticas mais utilizadas como reforço são as fibras de vidro, as fibras de aramida e fibras de carbono (CHAWLA, 2011).

Fibra de Vidro

A fibra de vidro é a mais utilizada, devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração e grande inércia química. Quando associada a uma matriz polimérica, produz um compósito de resistência específica elevada, além de tornar o compósito útil para utilização em uma variedade de ambientes corrosivos. No entanto, as fibras de vidro apresentam baixo módulo de elasticidade, auto-abrasividade, baixa resistência à fadiga e não exibem a rigidez necessária para algumas aplicações (CALLISTER, 2013).

Fibra de Aramida

As fibras de aramida possuem alta resistência, alto módulo e estabilidade térmica, além de apresentar excepcional relação resistência-peso, sendo superior à exibida pelos metais. Existem vários materiais aramidados, sendo o mais comum conhecido por *Kevlar*, nome comercial da empresa DuPont. As aplicações mais comuns dos compósitos de aramida incluem produtos balísticos (coletes à prova de balas), artigos esportivos, pneus, cordas, carcaças de mísseis, vasos de pressão, além de serem empregadas como um substituto para o amianto em freios automotivos e em revestimentos de embreagens (CALLISTER, 2013).

Fibra de Carbono

As técnicas de fabricação para a produção de fibras de carbono são relativamente complexas. O processo de produção dos filamentos das fibras de carbono passa pela oxidação, carbonização e grafitação de um precursor orgânico (conforme figura 9.14). O mais comum deles, e que produz o melhor tipo de fibras é a poliacrilonitrila (conhecida pela sigla "PAN"), mas existe uma variedade de outros materiais como a hulha ou celulose que podem produzir este material. Dependendo do tipo de tratamento térmico, é possível fabricar fibras de carbono em diversas configurações de resistência. As mais conhecidas são as de alta resistência e as de módulo intermediário. Normalmente esta temperatura varia entre 2000 a 3000°C. Alguns tipos de fibras de carbono podem chegar a ser várias vezes mais resistentes que o aço. Depois de fabricadas elas são tratadas quimicamente para melhorar sua colagem na resina e proteger as fibras durante o processo de tecelagem. Este tratamento também é importante para determinar como as fibras serão impregnadas (ALEXANDRE, 2009).

As fibras de carbono são um material de mais alto desempenho, sendo o tipo de reforço mais utilizado em compósitos avançados com matriz polimérica. Entre as vantagens da fibra de carbono pode-se citar a alta resistência e o alto módulo de elasticidade. Em temperatura ambiente não são afetadas pela umidade ou por diversos solventes, ácidos e bases; apresentam uma diversidade de características físicas e mecânicas. Os compósitos poliméricos reforçados com fibra de carbono são

largamente utilizados em equipamentos esportivos e de recreação (varas de pesca, tacos de golfe, raquetes de tênis, etc.), em carcaças de motores de foguete enroladas com filamentos, em vasos de pressão e componentes estruturais de aeronaves, em asas fixas e em helicópteros (CALLISTER, 2013).

Essas fibras apresentam importância estrutural, devido à baixa densidade, alto módulo de Young e alta resistência, e também importância funcional, decorrente da sua elevada condutividade elétrica. Possuem ainda coeficiente de expansão térmica próximo de zero. Essas propriedades fazem com que os compósitos de fibra de carbono sejam úteis em dissipadores de calor e em estruturas que necessitem de estabilidade dimensional (CHUNG, 2009).

1.4 Processamento dos materiais compósitos

Muitas peças ou estruturas em materiais compósitos são geralmente produzidas por uma composição de lâminas sucessivas, chamadas de estruturas estratificadas (ou camadas). Os processos de fabricação são inúmeros e devem ser selecionados segundo requisitos como: dimensões, forma, qualidade exigida, produtividade (capacidade de produção), etc. Para fabricar os plásticos reforçados com fibras contínuas que atendem a determinadas especificações de projeto, as fibras devem estar distribuídas uniformemente no interior da matriz plástica e, na maioria dos casos, também devem estar orientadas virtualmente na mesma direção. Recentemente, foram desenvolvidas novas técnicas, como pultrusão, enrolamento de filamentos e processos utilizando material pré-impregnado (ALEXANDRE, 2009).

Segundo Rezende (2000), a obtenção de componentes em compósitos estruturais tem procurado correlacionar as propriedades dos materiais, o desempenho estrutural do componente e os diferentes processos de manufatura com a redução de custo. Processos que favoreçam maior produtividade a menores custos e com qualidade compatível à utilização do produto estão sendo investigados. Com isto, os compósitos avançados têm ampliado as suas aplicações em outras áreas da engenharia, ao nível mundial. Exemplos de alguns desses processos são a moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (*VaRTM*) e a moldagem por transferência de resina (*RTM*), bem como, numerosas variações de processos básicos têm sido realizadas. As

operações básicas para a obtenção da peça final têm a seguinte sequência, conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Fluxograma das operações básicas para a obtenção da peça final



Fonte: Alexandre (2009)

1.5 Nanomateriais

Uma nova classe de materiais com excelentes propriedades mecânicas e elétricas, e que está se transformando numa grande promessa tecnológica. Os nanomateriais podem ser qualquer um dos quatro tipos básicos de materiais: metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. No entanto, ao contrário desses outros materiais, eles não são diferenciados com base em sua química, mas em função do seu tamanho. O prefixo “nano” indica que as dimensões dessas entidades estruturais são da ordem do nanômetro (10^{-9} m) – como regra, menos de 100 nanômetros (o que equivale a aproximadamente 500 diâmetros atômicos (CALLISTER, 2013)).

Com o desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda, que permitem a observação de átomos e moléculas individuais, tornou-se possível projetar e construir

novas estruturas a partir dos seus constituintes no nível atômico, ou seja, um átomo ou molécula de cada vez (isto é, “materiais por projeto”). Essa habilidade em arranjar cuidadosamente os átomos oferece oportunidades para o desenvolvimento de propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e de outras naturezas que não seriam possíveis de nenhuma outra maneira. A isso nós chamamos de abordagem “de baixo para cima”, e o estudo das propriedades desses materiais é denominado nanotecnologia (CALLISTER, 2013).

A nanotecnologia vem revolucionando o mundo da ciência e tecnologia, trazendo grandes expectativas para o desenvolvimento de países e indústrias. O ponto inicial da nanotecnologia foi à palestra proferida por Richard Feynman em 1959, onde o mesmo propôs a manipulação de átomos e que o homem não necessitava meramente de aceitar os materiais da forma que a natureza provê, desde que as leis da natureza não sejam afetadas. A partir deste momento uma revolução vem acontecendo na ciência e na engenharia, por se tratar da habilidade em manipular átomos, compreendida em uma escala nanométrica, ou seja, 10^{-9} m, e visando criar uma nova organização estrutural, capaz de apresentar comportamentos e propriedades diferentes dos materiais atualmente conhecidos. Por se tratar de tecnologia multidisciplinar, que envolve as áreas da física, química, biologia e medicina, o campo de aplicação da nanotecnologia é muito vasto. Porém, os grandes destaques estão na nanoeletrônica, nanobiotecnologia e nanomateriais (CADIOLI e SALLA, 2006).

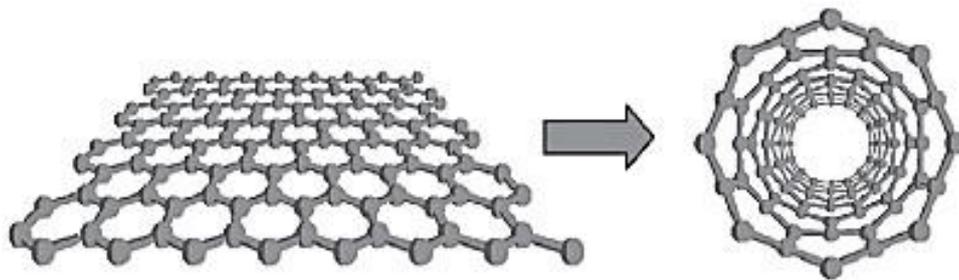
A nanotecnologia se apresenta como uma promissora tecnologia. Contudo, nos últimos anos, grande quantidade de estudos vem sendo realizados com sentido de concretizar novas idéias, que surgem nesta área. A nanotecnologia caminha de forma contínua e de rápida ascensão. De maneira direta, pode-se apoiar a nanociência e nanotecnologia sobre um grande alicerce: o fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc.), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado de crítico. Quando as partículas deste material estão abaixo deste tamanho crítico, esta propriedade se torna diferenciada (ZARBIN, 2007).

1.5.1 Nanotubos de carbono (NTC)

Nanotubos de carbono foram classificados pela primeira vez em 1991, embora sua existência já tivesse sido detectada anteriormente, mas sem o grau de detalhamento e importância do trabalho de 1991. Apresentam um conjunto de características diferenciadas e singulares. Podem ser utilizados em um grande número de sistemas, desde sensores de gases até reforço em polímeros. Novas aplicações, reais ou em potencial, para nanotubos de carbono têm sido constantemente relatadas na literatura recente. Apresentam uma altíssima taxa de inovação associada (ZARBIN, 2007).

Segundo Souza Filho e Fagan (2007), os NTCs caracterizam-se como um material de propriedades mecânicas, térmicas e elétricas notáveis, e por isso, são de grande interesse para aplicações nos mais variados campos da ciência e da indústria, incluindo os ramos aeronáutico e espacial. Um nanotubo de carbono é conceitualmente formado a partir de uma folha de grafeno com um átomo de espessura e enrolada de forma cilíndrica, com diâmetro em dimensões nanométricas e com cavidade interna oca, conforme mostrado esquematicamente na Figura 4.

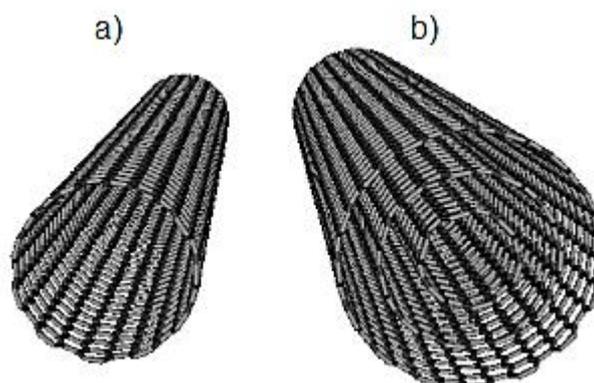
Figura 4 - Representação da estrutura do nanotubo de carbono



Fonte: Souza Filho e Fagan (2007)

Os nanotubos de carbono são classificados, de acordo com a sua estrutura, em nanotubos de camada única e nanotubos de camadas múltiplas, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Classificação dos nanotubos de carbono



- a) NTC de camada única - *single-walled carbon nanotube* (SWCNT)
- b) NTC de camadas múltiplas - *multi-walled carbon nanotube* (MWCNT)

Fonte: Bonalume *et al.* (2011)

Segundo Bonalume *et al.* (2011), os MWCNTs são constituídos de 2 a 40 camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm (de maneira análoga à separação existente entre os planos do grafite) e normalmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm com comprimentos maiores que 10 micrômetros, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno. Os SWCNTs são mais finos e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, sendo formados por uma única folha de grafeno. a simetria dos NTCs é dada pela maneira como a folha de grafeno se enrola.

Os NTCs são considerados materiais estratégicos e com um grande número de possibilidade de aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades bastante intrigantes. Além de uma alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura e baixa densidade, os NTCs apresentam propriedades muito distantes das usuais. No que diz respeito ao transporte elétrico, podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras, de acordo com sua estrutura (SWCNT ou MWCNT), diâmetro e quiralidade. Como a ligação C-C em estruturas gráficas é uma das mais fortes da natureza, os NTCs representam uma

das estruturas mais robustas conhecidas, com altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos (ZARBIN, 2007).

Os nanotubos de carbono vêm revolucionando a nanotecnologia por exibirem resistência mecânica extremamente alta e outras propriedades diferenciadas para aplicações singulares como, por exemplo, ao serem utilizados como nanopinças no posicionamento de átomos e moléculas. Os nanotubos de carbono podem ser usados como condutores ou semicondutores. A produção de nanotubos de carbono mudou radicalmente a percepção da aplicação mais difundida de produtos nanos. Dentre os vários materiais que podem ser enquadrados na classe dos nanomateriais, os nanotubos de carbono talvez sejam os mais representativos (CADIOLI e SALLA, 2006).

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas muito interessantes. Desta forma, esses materiais têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e sensores biológicos, pontas para microscópio de força atômica e, quando combinados a outros materiais, como polímeros e fibras, servem como elementos de reforço formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas (SOUZA FILHO e FAGAN, 2007).

1.5.2 Grafeno

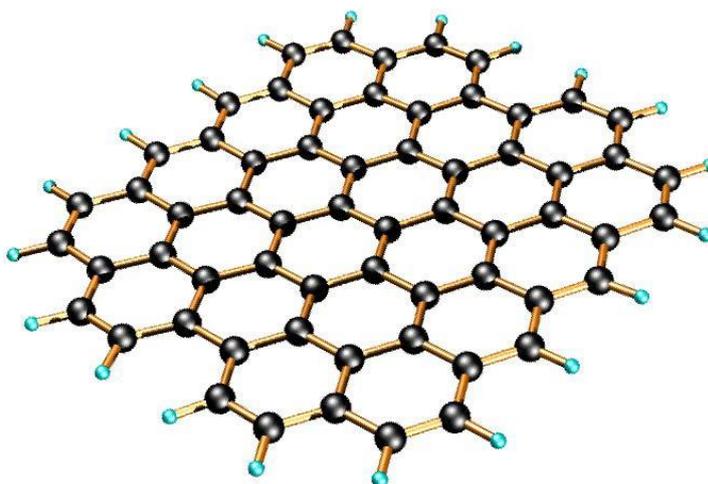
O grafeno é um material que consiste de uma folha plana de átomos de carbono, formando uma camada monoatômica. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada que o silício, condutividade térmica mais alta que o cobre, área superficial maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros (VILAR e VIEIRA SEGUNGO, 2016).

Em 2004, os pesquisadores russos K. S. Novoselov e A. K. Geim conseguiram isolar pequenos fragmentos esfoliados a partir de grafite. Após análises de caracterização verificaram que se tratava de estrutura de uma única camada de átomos de carbono.

Provaram, posteriormente que grafeno de alta qualidade seria relativamente fácil de ser isolado, mesmo em quantidades elevadas. Isso contribuiu para que mais pesquisas fossem realizadas, o que permitiu a descoberta de novas características do material, bem como o desenvolvimento de usos práticos, como confirmado por um elevado número de patentes concedidas desde então (PEI *et al.*, 2010).

Lâminas de grafeno são estruturas finíssimas, formadas por carbono, com cerca de 1nm de espessura, obtidas a partir da esfoliação das nanolâminas de grafite, cuja estrutura pode ser observada na Figura 6.

Figura 6 - Representação da estrutura do grafeno



Fonte: Smith (2013)

O grafeno tem sido considerado como uma opção ainda mais interessante do que os nanotubos de carbono para a produção de nanocompósitos poliméricos com aplicações de engenharia, pois associa baixo custo às excelentes e já conhecidas propriedades mecânicas, estruturais, térmicas e elétricas do grafite. A imagem mais comum de grafeno é grafeno monocamada, a qual consiste de uma treliça hexagonal de átomos de carbono que possui apenas uma camada de espessura. Esse grafeno monocamada possui uma combinação intrigante de alta dureza, resistência, baixa densidade e alta condutividade elétrica e térmica. No grafeno, os elétrons são altamente móveis, tornando o grafeno mais condutivo do que o cobre e possibilita permutas eletrônicas mais rápidas do que semicondutores de silício. Um dos desafios

chave na comunidade de pesquisa de grafeno (como com todos os nanomateriais) é como traduzir essas e outras propriedades verificadas em nanoescala, em componentes reais (ÁVILA *et al.*, 2010).

O grafeno é um dos materiais mais resistentes já conhecidos, com uma resistência de mais de 100 vezes maior do que um filme de aço hipotético da mesma espessura. Possui apenas um átomo de carbono de espessura, ou seja, apenas 0.345 nm. Possui alta impermeabilidade e elasticidade (KUSMARTSEV *et al.*, 2015).

O grafeno é um excelente condutor térmico. Sua condutividade térmica foi medida recentemente em temperatura ambiente e é muito maior do que o valor observado em todas as outras estruturas de carbono como nanotubos de carbono, grafite e diamante ($>5000\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). A condutância térmica balística do grafeno é isotrópica, i.e, a mesma em todas as direções. O grafite, a versão 3D do grafeno, mostra uma condutividade térmica em torno de 5 vezes menor ($1000\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$). O fenômeno é controlado pela presença de ondas elásticas que se propagam pela treliça de grafeno, chamadas fônons. Os estudos da condutividade térmica no grafeno podem ter implicações importantes em aparelhos eletrônicos com base de grafeno. (KUSMARTSEV *et al.*, 2015).

O comprimento da ligação carbono-carbono no grafeno gira em torno de 0.142 nanômetros. Folhas de grafeno se empilham para formar grafite com um espaçamento interplanar de 0.0335nm (HEYROVSKA e RAJI, 2008).

Grafeno é um material inerte e não reage prontamente com outros átomos. Entretanto, pode “absorver” diferentes átomos e moléculas, levando a mudanças em suas propriedades. Pode ser funcionalizado por vários grupos químicos diferentes, resultando em diferentes materiais como óxido de grafeno e grafeno fluorado. O grafeno é um material auto-reparador, pois pode reparar danos em suas próprias folhas, quando exposto a moléculas contendo carbono. Para a sua produção, diversos métodos têm sido pesquisados; entretanto, tais métodos precisam ser aperfeiçoados e o escalonamento a nível industrial ainda constitui um gargalo para o setor produtivo. Diversas instituições de ensino e empresas de alta tecnologia vêm atuando em

pesquisas utilizando grafeno. Assim, o número de patentes concedidas no mundo envolvendo grafeno vem crescendo exponencialmente (JESUS *et al.*, 2012).

Segundo Vilicic e Alegretti (2013), há 3 formas conhecidas de se obter o grafeno, a seguir:

- a) Por esfoliação mecânica: usa-se fita adesiva para extrair o grafeno de peças com menos de 1 milímetro de espessura de grafite;
- b) Pelotas de grafite passam por um processo de oxidação e depois são colocadas em solução aquosa para ser esfoliadas por um método ultrassônico que extrai as camadas de grafeno;
- c) Pela decomposição química do grafite em um vapor de metano aplicado ao material depositado sobre cobre em altas temperaturas.

Como característica estrutural, pode-se dizer que a estabilidade do grafeno é devido a um arranjo de átomos de carbono periódico firmemente agrupado e a uma hibridização orbital sp^2 – uma combinação de orbitais p_x e p_y que constituem a ligação σ . O elétron final p_z produz a ligação π , e é chave para a banda meio cheia que permite elétrons de movimento livre. Grafeno é a única forma de carbono no qual cada átomo está exposto à reação química em ambas as faces, devido à estrutura em duas dimensões. Sabe-se que os átomos de carbono nas bordas das folhas de grafeno possuem reatividade química muito alta, pois o grafeno possui a maior proporção de carbonos agitados, em comparação com materiais similares como nanotubos de carbono (KUSMARTSEV *et al.*, 2015).

1.6 Matrizes Termofixas Nanoestruturadas

Recentemente, o uso de nanomateriais unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D), como material componente de reforço em compósitos de polímero, atraiu uma atenção significativa para pesquisas pela sua notável resistência e dureza. Além disso a alta condutividade elétrica dos nanotubos de carbono e do grafeno permite o aprimoramento simultâneo em condutividade elétrica e propriedades mecânicas do polímero (DOMUN *et al.*, 2017).

As nanopartículas têm uma área de superfície elevada, e por essa razão, quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com a interação química específica entre as cargas e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar na dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físico-químicas, mas sobretudo no seu comportamento térmico e/ou mecânico (ESTEVES *et al.*, 2004).

A incorporação de nanopartículas em polímeros dá origem a materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. Com a evolução da tecnologia nos processos de fabricação de novos materiais, houve o surgimento de diferentes tipos de nanocargas empregadas na área de polímeros. Estas proporcionam características únicas à matriz, em função de seu grau de dispersão, orientação na matriz, adesão interfacial matriz-reforço, sua morfologia controlada, seu pequeno volume, e sua grande área superficial. Além da matriz, a classificação dos nanocompósitos depende da natureza da carga, tipo de dispersão e método de preparação. Nanocarga é uma nova geração de classe de cargas, podendo apresentar-se com formas variando, de isotrópica a altamente anisotrópica. Estas características geram uma grande área superficial específica, a qual associada à dispersão uniforme é uma das razões pelas quais a natureza do reforço nos nanocompósitos é diferenciada e seu efeito é detectado a partir de teores muito baixos de carga, geralmente inferiores a 10% (ALMEIDA, 2010).

Os nanocompósitos poliméricos têm atraído bastante interesse científico e tecnológico nos últimos anos, pois mostram melhorias substanciais nas suas propriedades mecânicas, físicas e térmicas com a adição de pequenas quantidades de nanoreforço, reduzindo o peso final, simplificando muitas vezes o processo e criando novas aplicações para os polímeros. As propriedades dos nanocompósitos poliméricos dependem fortemente de como o nanoreforço está disperso na matriz, e isto depende de fatores como tamanho do reforço, forma, orientação e concentração na matriz (SILVA *et al.*, 2013).

Entretanto, existem dois requisitos críticos para obtenção de nanocompósitos com propriedades ótimas: dispersão do reforço na matriz e adesão interfacial matriz/reforço. Sendo assim, os nanoreforços apresentam vantagens em relação aos

outros tipos de reforços por possuírem maior área específica e alta razão de aspecto, favorecendo a adesão interfacial, embora possuam também uma grande tendência a formar aglomerados, o que prejudica sua dispersão e conseqüentemente suas propriedades finais. Aglomerados não são desejáveis, uma vez que, além de terem suas áreas superficiais bastante reduzidas, geram pontos de concentração de tensão e tendem a fragilizar o material. Um dos desafios é proporcionar a dispersão total do nanoreforço na matriz e promover uma forte adesão interfacial matriz/nanoreforço para se obter melhores propriedades finais (SILVA *et al.*, 2013).

Segundo Hadavinia *et al.* (2015), concentrações de 0,1 % até 0,5 % em massa de nanomateriais (nanotubos de carbono ou grafeno) quando introduzidas à matriz polimérica, provocam o aumento das propriedades mecânicas do nanocompósito resultante, como Módulo de Elasticidade e Limite de Resistência à Tração. Porém, para concentrações acima de 0,5 %, as propriedades mecânicas começam a decair.

Segundo Shokrieh *et al.* (2014), a inserção de nanofolhas de grafeno, a uma carga de 0,5 % em massa, fez com que a tenacidade à fratura dos nanocompósitos de epóxi aumentasse em 20%

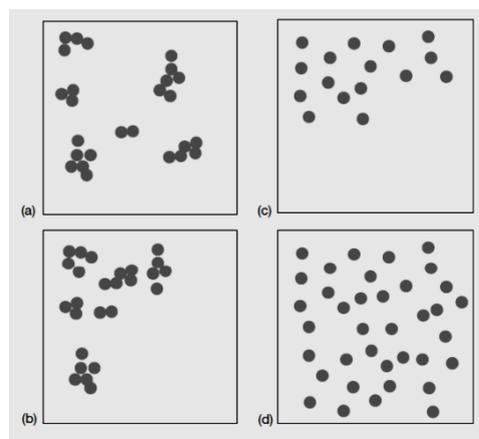
Na literatura é possível encontrar um grande número de estudos acerca da tenacificação de polímeros termofixos utilizando nanopartículas, sendo as resinas epóxi amplamente utilizadas nestes estudos. A efetiva utilização das nanopartículas está diretamente associada ao estado de dispersão alcançado, já que estas tendem a formar aglomerados que atuam como concentradores de tensão (OPELT *et al.*, 2014).

1.7 Processos de dispersão dos nanomateriais

A dispersão das nanopartículas e sua adesão à interface da matriz desempenham um papel importante na determinação das propriedades mecânicas do material obtido. Um dos problemas gerais na produção de nanocompósitos é a instabilidade termodinâmica aliada ao excesso de energia livre superficial, que em determinadas condições podem levar à formação de aglomerados e à perda das propriedades únicas destes materiais. Uma dificuldade no processamento dos nanocompósitos é

obter uma dispersão adequada das nanopartículas na matriz polimérica. Quando a dispersão e a distribuição não são adequadas, a presença de aglomerados pode agir como defeitos, limitando, ou piorando as propriedades mecânicas (MUNHOZ, 2016). A boa distribuição das nanopartículas está diretamente relacionada com a homogeneidade ao longo da amostra e a qualidade da dispersão está relacionada ao nível de aglomeração, conforme mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Representação dos tipos de dispersão e distribuição de nanopartículas



- a) distribuição boa e dispersão ruim
- b) distribuição e dispersão ruins
- c) distribuição ruim e boa dispersão
- d) distribuição e dispersão boas.

Fonte: Ajayan *et al.* (2003).

Existem diferentes formas de dispersar o reforço nanométrico na matriz. Segundo as rotas tradicionais para preparação dos nanocompósitos podem consistir na polimerização intercalada *in situ*, fundição do polímero com o reforço, utilização de uma matriz hospedeira, mistura direta das partículas com o polímero, entre outros (JEON e BAEK, 2010).

Suave (2008) classifica os métodos de dispersão em químicos e físicos. Os métodos físicos podem ser realizados sob alta taxa de cisalhamento, sonificação, utilizando sonda de alta energia, ou moagem. Os métodos químicos de dispersão, podem trazer resultados indesejáveis aos compósitos, como no caso do uso de surfactantes, que

apesar de muitas vezes ajudarem na dispersão, podem causar problemas de cristalinidade do polímero ou na condutividade térmica do mesmo.

Em razão da presença de interações de van der Waals, naturalmente os nanotubos apresentam a tendência de se aglomerarem em uma estrutura, na maioria das vezes, hexagonal. Na maioria dos casos, as propriedades resultantes de compósitos formados por aglomerações de nanotubos de carbono são inferiores às encontradas para compósitos processados com nanotubos de carbono bem dispersos, onde pode ser detectada a presença de nanotubos individuais. Vários tipos de misturadores especiais vêm sendo projetados, visando realizar uma mistura homogênea, de forma a proporcionar a melhor a dispersão dos NTC, porém sem danificá-los. Diversas técnicas de dispersão vêm sendo desenvolvidas envolvendo desde a utilização de modificadores químicos até simples processos de mistura mecânica. As técnicas de dispersão mais utilizadas são ultrassonificação, dispersão mecânica e calandragem (BOTELHO e EDWARDS, 2012).

Segundo Hadavinia *et al.* (2015), o processo de dispersão por ultrassonificação mostrado na Figura 8, consiste na utilização de uma ponteira ultrassônica posicionada no interior do material a ser disperso. Esse processo pode ser realizado diretamente na amostra polimérica no estado líquido tendo em seu interior os nanotubos de carbono ou grafeno, ou previamente em uma solução contendo um solvente apropriado, ou ainda de forma aquosa com os nanomateriais. Como vantagens deste processo, podem ser citadas: o processo pode ser realizado em poucos minutos, de fácil execução e baixo custo.

Figura 8 - Representação do processo de dispersão por ultrassonificação



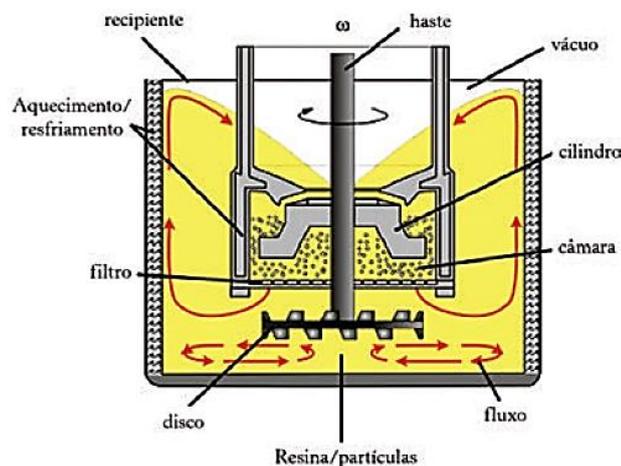
Fonte: Hadavinia *et al.* (2015)

A técnica de ultra-sonificação é bastante utilizada para a dispersão de nanopartículas em meios líquidos. Consiste basicamente na aplicação de uma energia ultrassônica para a agitação das partículas na solução. O choque das ondas promove a desarticulação dos aglomerados e a separação das partículas. Esta técnica é geralmente utilizada em laboratórios onde se utiliza um banho de ultra-som ou uma sonda ultra-sônica, conhecida como sonicador. O tratamento de pré dispersão por ultra-som pode ser muito agressivo, e devido à facilidade de danificação das cargas, principalmente os NTC, o tempo e a potência devem ser bem estabelecidos quando este equipamento for empregado (COELHO, 2014).

Entretanto, esse processo apresenta como desvantagens: elevadas potências podem mudar a estrutura e as características iniciais do polímero, quando este é utilizado diretamente na ponteira ultrassônica; superaquecimento da matriz polimérica e/ou solventes orgânicos e elevadas potências associadas a tempos prolongados de permanência no ultrassom podem resultar na quebra dos nanomateriais, especialmente NTC, ou na desordem de sua estrutura gráfica, gerando carbono amorfo (HADAVINIA *et al.*, 2015).

Segundo Botelho e Edwards (2012), assim como ocorre na dispersão ultrassônica, a dispersão mecânica também vem sendo muito utilizada nos últimos anos. Esse processo consiste na mistura e dispersão mecânica dos nanomateriais diretamente na matriz polimérica, conforme a Figura 9.

Figura 9 - Representação do processo de dispersão por agitação mecânica

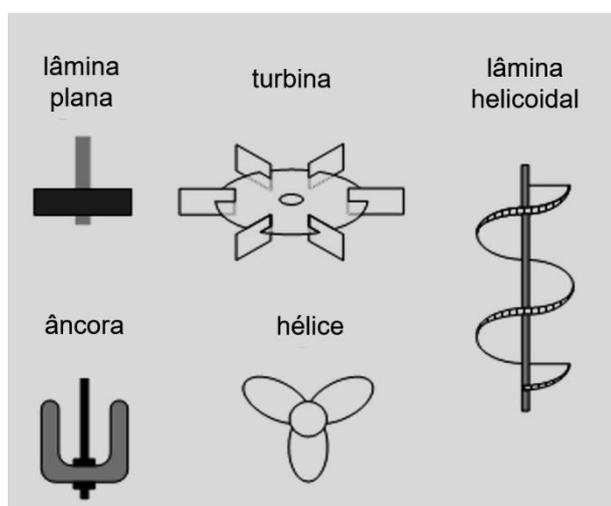


Fonte: Botelho e Edwards (2012)

Durante este processo, tanto a temperatura quanto a presença de vácuo podem ser controlados. Uma vez que as forças de cisalhamento resultantes do movimento do disco do misturador são as responsáveis pela dispersão, e também pela possível quebra dos NTC, tanto a velocidade quanto o tempo de permanência do material, devem ser devidamente controlados (BOTELHO e EDWARDS, 2012).

Segundo Kopeliovich (2013), a agitação mecânica é o método mais popular de homogeneização. Neste processo são combinados duas ou mais substâncias, e um misturador cria movimentos de rotação da mistura no recipiente. A eficácia do misturador também depende do tipo de lâmina utilizada, conforme mostrado na Figura 10. As lâminas em forma de hélice e turbina são recomendadas para misturas com viscosidade baixa ou média. Âncoras e lâminas planas são mais efetivas em misturas com viscosidade média. Lâminas helicoidais são recomendadas no caso de misturas de alta viscosidade.

Figura 10 - Representação dos tipos de lâminas para misturador mecânico



Fonte: Kopeliovich (2013)

Segundo Botelho e Edwards (2012), um sistema de calandragem envolvendo três rolos, conhecido como TRC (*Three roles Calander*), foi desenvolvido em 1830 por Edwin Chaffe e Charles Good-Year nos Estados Unidos, com o intuito de melhorar a mistura de aditivos na borracha. Nestes últimos anos, esse sistema vem sendo

modificado de forma a permitir trabalhos que envolvem distâncias manométricas entre os rolos do sistema. Uma ilustração do TRC é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Representação do processo de dispersão por calandragem



Fonte: Botelho e Edwards (2012)

Como pode ser observado, em razão das pequenas distâncias entre os rolos associados a baixas velocidades de trabalho, é possível a realização de uma mistura homogênea, com um perfil reológico adequado para favorecer uma boa dispersão de partículas manométricas no interior de resinas termorrígidas. Os rolos do sistema TRC são constituídos de três cilindros paralelos fabricados em material cerâmico com superfícies perfeitamente polidas, onde as distâncias entre eles, assim como a velocidade de trabalho, podem ser definidas em cada caso. Atualmente, a mínima distância que pode ser ajustada com precisão entre estes cilindros é de 5 μ m. A mistura a ser dispersa é inicialmente colocada no sistema de alimentação. Localizado entre os dois primeiros cilindros e, posteriormente, a velocidade de trabalho é ajustada de forma gradativa, de forma a produzir um aumento também gradativo nas forças de cisalhamento, permitindo a separação dos nanotubos com sua posterior dispersão. Tanto a distância entre os cilindros quanto a velocidade de rotação a serem utilizadas são dependentes da natureza reológica da mistura, da temperatura de processamento e da quantidade de nanotubos adicionada à resina. Após passar pelo último cilindro, o material disperso é transferido para um recipiente (BOTELHO e EDWARDS, 2012).

1.8 Perfil estrutural, térmico e elétrico das matrizes termofixas nanoestruturadas

Perfil estrutural

Como já mencionado, a adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas pode produzir um efeito benéfico nas propriedades mecânicas do material. Vários grupos de pesquisas vêm comprovando experimentalmente esse argumento, demonstrando que esse nanoreforço geralmente ocasiona um aumento no módulo de elasticidade sem acarretar perda na resistência e na tenacidade à fratura destes compósitos nanoestruturados. As nanopartículas apresentam, em geral, uma grande área superficial levando a interações interfaciais entre o reforço e a matriz. Essa área superficial, entretanto, pode resultar em interações também entre as nanopartículas por meio de atrações eletrostáticas de forças de van der Waals, formando aglomerados com dimensões micrométricas (BOTELHO e EDWARDS, 2012).

Em relação às propriedades mecânicas, dois são os mecanismos atuantes no reforço de matrizes poliméricas com a adição de nanopartículas. Em um dos mecanismos o efeito de reforço acontece devido à transferência de tensões (de cisalhamento) na interface nanopartícula/matriz. Porém a transferência de tensões é dependente da tensão de cisalhamento interfacial existente entre matriz e nanopartículas, sendo que quanto maior for a tensão de cisalhamento interfacial menor será a distância (comprimento da nanopartícula) necessária para a transferência da tensão. O outro mecanismo possível diz respeito à formação de uma rede nanoestruturada tridimensional, que atua diminuindo a mobilidade das cadeias poliméricas, o que provoca alteração na transição vítrea e no módulo de elasticidade do nanocompósito (AJAYAN *et al.*, 2003).

Segundo Wetzel *et al.* (2006), as propriedades elásticas dos nanocompósitos dependem apenas da fração volumétrica, e não da dispersão e do tamanho das nanopartículas. O fato deste fenômeno acontecer com nanopartículas de tamanhos muito diferentes (13nm para Al_2O_3 e 300nm para TiO_2) reflete que o módulo de elasticidade é independente da escala das partículas utilizadas.

Outro fator determinante nas propriedades dos nanocompósitos é o estado de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. Por seu tamanho reduzido, as nanopartículas não criam grandes concentrações de tensão e assim, não comprometem a ductilidade do nanocompósito (AJAYAN *et al.*, 2003). Porém, devido a grande área superficial por volume, o que favorece a interação entre partículas, as nanopartículas estão propensas a formar aglomerados, o que acaba por fragilizar o nanocompósito produzido (NARH *et al.*, 2008).

Segundo Botelho e Edwards (2012), para se extrair o máximo de benefícios quanto ao desempenho mecânico de compósitos nanoestruturados, as nanopartículas precisam estar homoganeamente dispersas na matriz polimérica, de maneira a aumentar o efeito promovido pelas interações interfaciais permitindo assim, uma boa transferência das cargas aplicadas na matriz para o nanorreforço. Uma boa dispersão dos nanotubos de carbono também resulta em uma maior uniformidade na distribuição de tensões ao longo de todo o compósito, minimizando a concentração de tensões localizadas. Essa analogia também pode ser realizada para o comportamento quanto à deformação uma vez que, dependendo do nível de interação entre a matriz e os nanotubos de carbono, é esperado que haja uma diferença entre os mecanismos de deformação e o estado de dispersão desta nanopartícula. Desta forma, as nanopartículas poderão promover um maior número de falhas e microtrincas na matriz polimérica.

Há grande interesse em se desenvolver os compósitos entre os NTC e matriz epóxi, já que a estrutura química da resina epóxi aliada à sua baixa toxicidade faz com que este material seja padrão em qualquer aplicação estrutural de alta tecnologia, onde resistência, rigidez, leveza e durabilidade são desejáveis (WANG *et al.*, 2005).

Os maiores desafios são a reprodutibilidade e a uniformidade dos valores de condutividade elétrica e térmica, que estão ligadas principalmente a problemas de dispersão dos nanomateriais na matriz, à qualidade estrutural dos nanotubos e às interações NTC/matriz (LIAO *et al.*, 2004).

Os mecanismos que envolvem o comportamento mecânico de compósitos nanoestruturados não são ainda bem explicados pela literatura científica, uma vez que

esses mecanismos envolvem principalmente deformações plásticas inelásticas, muitas vezes promovendo um ganho na tenacidade à fratura dos materiais. Neste processo, toda a cadeia polimérica ou segmentos da cadeia são cisalhados umas sobre as outras, promovendo, em parte, o rompimento de algumas cadeias, de forma que parte da energia de deformação aplicada no compósito acaba sendo absorvida. O movimento da cadeia polimérica é ainda influenciado pela densidade das ligações cruzadas, ou seja, pela ductilidade da matriz. Qualquer mudança na estrutura e mobilidade das moléculas do polímero não só afeta as tensões, mas também os módulos, a temperatura de transição vítrea e a tenacidade à fratura. As matrizes poliméricas, quando reforçadas com nanotubos de carbono ou com grafeno, podem resultar em materiais com diferentes níveis de condutividade elétrica, dando maior flexibilidade para o processamento de dispositivos eletrônicos com propriedades específicas. Em aeronaves em materiais compósitos, seria possível eliminar a camada metálica externa, que hoje se faz necessária para proteger as superfícies contra impacto de raios, (no caso do compósito, este passaria a ser um bom condutor de eletricidade), o que possibilitaria redução de peso e custo da aeronave (BOTELHO e EDWARDS, 2012).

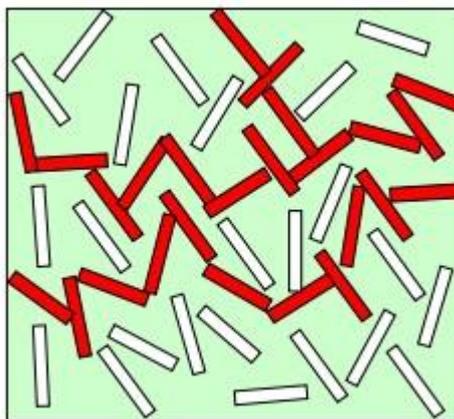
Perfil térmico/elétrico

O crescente uso dos nanotubos de carbono como reforço na manufatura de materiais compósitos, ocorre principalmente devido aos seus elevados valores de condutividades elétrica e térmica, quando comparados aos de outros materiais, como, por exemplo, aos da fibra de carbono. A condução elétrica e térmica em materiais compósitos ocorre através do mecanismo de percolação. Pela teoria de percolação, inicialmente desenvolvida para partículas esféricas aleatoriamente orientadas, uma concentração crítica de preenchimento de aproximadamente 16% em volume é necessária para que se crie um caminho de cargas dentro da matriz (MARTIN *et al.*, 2004).

Segundo Silva (2009), nos compósitos de resina epóxi e NTC, a percolação ocorre através de ligações resistivas entre os tubos formando um conjunto de conexões aleatoriamente dispostas no compósito. Quando estes aglomerados de conexões

ocupam todo o sistema, ocorrem ligações entre as extremidades da amostra e o sistema percola, conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Representação da rede de percolação de fibras em uma matriz



Fonte: Silva (2009)

Perfil Térmico

O transporte de calor e de cargas nos nanotubos de carbono depende da propagação dos fônons acústicos por sua rede cristalina, portanto, limitação de ganhos em propriedades elétricas e térmicas nesses compósitos está ligada diretamente à dispersão dos NTC na matriz, à variação no comprimento e no diâmetro do tubo à qualidade estrutural do tubo e à qualidade da interface nanotubo/matriz (BAGCHI *et al.*, 2006).

Alguns procedimentos como a sonificação, cisalhamento em alta velocidade, adição de surfactante, funcionalização e o empacotamento dos nanotubos de carbono pela cadeia polimérica tentam solucionar tais problemas de dispersão, evitando que os nanotubos de carbono aglomerem ou segreguem nos compósitos. Grandes desafios são a reprodutibilidade e a uniformidade dos valores de condutividade elétrica e térmica, que estão ligadas principalmente a problemas de dispersão dos NTC na matriz, à qualidade estrutural dos tubos e às interações NTC/matriz (LIAO *et al.*, 2004).

Segundo Santos e Cintra Filho (2005), a condutividade térmica de polímeros é bem baixa, quando comparada com a condutividade de materiais metálicos e de alguns

materiais cerâmicos. Entretanto, pode ser aumentada através da adição de cargas. A estrutura formada a partir da inserção de nanopartículas, faz com que o espalhamento dos fônons seja menor e conseqüentemente aumenta a condutividade térmica do material polimérico.

Perfil Elétrico

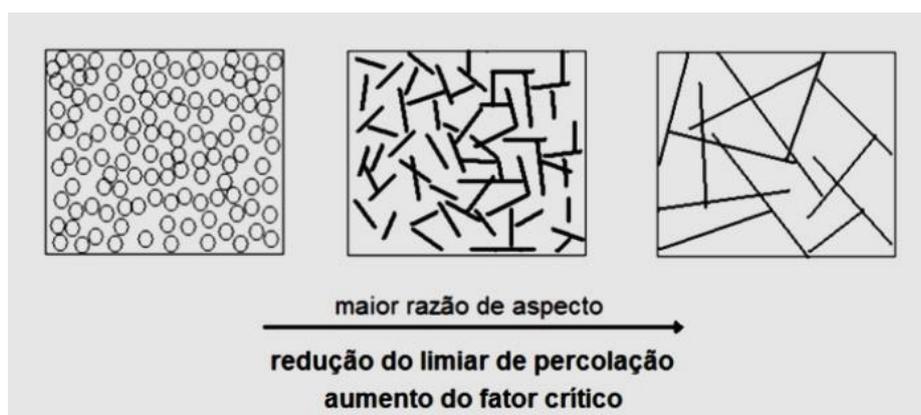
A condutividade elétrica é uma propriedade dos nanocompósitos condutivos, medida em função da capacidade de formação de trilhas capazes de conduzir elétrons dentro da matriz polimérica isolante. A condutividade elétrica pode ser classificada em dois tipos básicos: resistiva e capacitiva. Acredita-se que a primeira depende principalmente do número de contatos entre MWCNT's dispersos, enquanto que a segunda baseia-se em interações capacitivas entre MWCNT's adjacentes. Teoricamente ambas as condutividades elétricas têm relação com a concentração MWCNT e frequência aplicada. Perto do limite de percolação as trilhas começam a surgir, o que resulta na diminuição notável na magnitude da impedância medida. Em circuito de corrente contínua a impedância é determinada pela quantidade MWCNT adicionada (número de trilhas formadas) e não têm relação de dependência com a frequência. Em circuitos de corrente alternada, a frequência influi na impedância final por meio de seus impactos magnéticos sobre os caminhos capacitivos (GENG *et al.*, 2011).

A formação de uma rede condutiva quando baixas concentrações de CNTs são utilizadas não depende somente de uma boa distribuição do nanoreforço, mas da ocorrência de boa dispersão das nanopartículas. Uma má dispersão das nanopartículas impede a formação de uma rede condutiva adequada, impossibilitando que o fenômeno de percolação ocorra. Por outro lado, sistemas com elevada concentração de NTC dispersos estão aptos a formar uma rede condutiva no interior da matriz polimérica, mesmo com a existência de aglomerados. Neste caso, o fenômeno de percolação ocorrerá através das regiões aglomeradas do reforço, resultando em um aumento da condutividade elétrica do compósito, mesmo que uma boa dispersão não seja obtida (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Segundo Paggi (2008), em matrizes poliméricas, a quantidade de carga e a sua distribuição e dispersão na matriz são fatores determinantes para a obtenção e modificação das características elétricas. Quanto à fração volumétrica utilizada, existe uma quantidade mínima que proporciona o aparecimento de caminhos condutores no interior do material e faz com que sua condutividade elétrica tenha um aumento extremamente pronunciado a uma pequena variação em volume.

A Figura 13 mostra que a relação entre o comprimento e diâmetro do aditivo condutor (L/D), denominada de razão de aspecto, é outro fator que influencia o limiar de percolação e fator crítico do compósito.

Figura 13 - Representação da relação entre a razão de aspecto do NTC e o limiar da percolação



Fonte: Paggi (2008)

Segundo Socher *et al.* (2012) e Ribeiro *et al.* (2015), para ocorrer percolação elétrica com nanotubos dentro de uma matriz isolante, é necessária a formação de uma rede condutora. A formação da rede é facilitada se os nanotubos não se dispuserem em aglomerados isolados, ou seja, se estiverem bem dispersos na matriz. No entanto, uma rede condutora, também pode ser estabelecida entre os aglomerados conectados entre si por nanotubos separados. Os fatores determinantes para a percolação em um nanocompósito polimérico a base de MWCNTs são: o tipo de nanotubos aplicado (tipo braço de cadeira, zigue-zague ou quiral), a concentração de nanotubos presentes, a razão de aspecto e estado de dispersão dos nanotubos na matriz. A razão de aspecto dos nanotubos é dada pela equação: $\lambda = L / D$, onde λ é o resultado da divisão do comprimento pelo diâmetro do tubo. Este resultado têm

relação inversamente proporcional com a concentração de percolação. Isso ocorre devido a maior probabilidade de contato entre os tubos, uma vez que NTCs que apresentam maior comprimento são mais propensos a formar uma rede condutiva no interior da matriz polimérica.

Segundo Geng *et al.* (2011), nanotubos de carbono que apresentam razão de aspecto extremamente elevada, da ordem de 100 a 1000, apresentam limiar de percolação extremamente baixo, se comparado a cargas com formato esférico. O limite de percolação pode ser definido como a menor concentração de nanotubos necessária para o drástico aumento da condutividade elétrica macroscópica, ou seja, a formação de uma “trilha” elétrica através da amostra.

A Figura 14 mostra, analogamente, um feixe de fibras dispostas de maneira aleatória e formando trilhas. Estas trilhas possibilitam o cruzamento, de um lado a outro do feixe em todas as direções, percorrendo trilhas sobre as fibras conectadas entre si.

Figura 14 - Representação de feixe de fibras conectadas formando trilhas



Fonte: Pereira (2015)

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA DA PESQUISA

2.1 Materiais e equipamentos

2.1.1. Matriz termofixa

Optou-se pela resina epóxi LY5052 (*Araldite*) e o endurecedor CH5052 (*Aradur*), pois entre os materiais mais utilizados na construção e reparo de componentes aeronáuticos em materiais compósitos. Ambos são fabricados pela empresa Huntsman. Esta resina apresenta baixa viscosidade o que favorece a mistura e a solubilização das cargas de nanomateriais.

2.1.2. Nanomateriais

a) Nanotubos de Carbono

Foi utilizada uma amostra de nanotubos de carbono, do tipo MWNTC, Série NC7000, fornecida pela empresa Nanocyl.

b) Grafeno

Foram utilizadas duas amostras de grafeno, denominadas Grafeno I e Grafeno II, ambas cedidas pela empresa Phosther.

2.1.3. Molde para deposição e cura dos materiais

Foi confeccionada uma mesa de vidro de 45 cm x 55 cm x 6 mm, com dispositivo roscado para regulagem de nível, conforme a Figura 15.

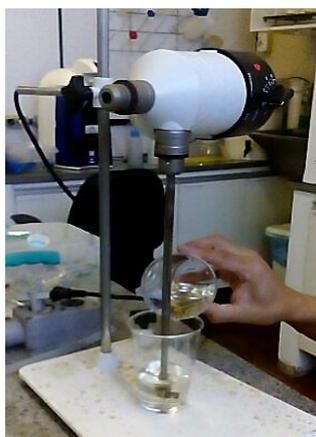
Figura 15 - Mesa de vidro para deposição e cura dos materiais



2.1.4. Equipamentos de laboratório

- a) Balança digital da marca Bel Engineering e modelo UMARK 250A, com precisão de 0,001 g;
- b) Agitador mecânico da marca Fisatom e modelo 713A, conforme a Figura 16.

Figura 16 - Misturador mecânico utilizado na preparação das amostras



2.1.5. Materiais auxiliares

- a) Fita adesiva, dupla face, à base de polietileno, da marca 3M. Utilizada para fazer a demarcação do molde, de forma a criar ilhas com 2,0 mm de profundidade, conforme a Figura 17.

Figura 17 - Demarcação do molde para deposição dos materiais



- b) Copos de plástico descartável de 300 ml;
- c) Frascos de vidro de 500 ml com tampa;

- d) Medidor de nível, tipo olho-de-boi, da marca Starret;
- e) Cera de carnaúba, da marca Autoamerica e modelo automotivo Triple Paste Wax.

2.2 Caracterização da matriz polimérica e dos nanomateriais

2.2.1 Matriz polimérica

A Tabela 1 apresenta a composição química do sistema resina epóxi LY5052 (*Araldite*) e agente de cura CH5052 (*Aradur*). Dados disponibilizados pela fabricante Huntsman em seu *website*.

Tabela 1 - Composição química do sistema epóxi LY5052

Componente	Proporção em massa (%)
CH5052 - Endurecedor	
• 2,2-dimetil-4,4 metilenbis (cicloexalamina)	50-56
• Isoforon diamina	30-42
• Tris (dimetilaminometil) fenol	1-7
LY5052 - Resina Epóxi	
• 1,4-butanodiol-diglicidileter	34-42
• Phenol-novolak-epoxidharz	60-72

Fonte: Huntsman (2012)

As principais propriedades mecânicas e viscosidade são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características mecânicas e viscosidade do sistema epóxi LY5052

Sistema Epóxi	Proporção da mistura em massa	Viscosidade da mistura a 25° C (cP)	Resistência à Tração (Mpa)	Resistência à Flexão (Mpa)
LY 5052 + Aradur 5052	100 : 38	500-700	49-71	116-122

Fonte: Huntsman (2012)

2.2.2 Nanomateriais

a) Nanotubos de Carbono

A Tabela 3 apresenta as características geométricas e grau de pureza da amostra de NTC. Dados disponibilizados pela fabricante Nanocyl em seu *website*.

Tabela 3 - Características geométricas e grau de pureza da amostra de NTC

Amostra	Diâmetro médio (10^{-9} m)	Comprimento médio (μm)	Grau de pureza (%)	Área Superficial (m^2/g)
NTC I	9,5	1,5	90	250-300

Fonte: Nanocyl (2016)

b) Grafeno I e Grafeno II

A Tabela 4 apresenta a composição química das amostras de Grafeno I e Grafeno II, obtida por meio de Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersiva (EDX). A análise foi realizada na empresa Phosther, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando equipamento da marca Tescan, modelo Vega3, por imagem de Elétrons Secundários (SE).

Tabela 4 - Análise química das amostras de grafeno

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (%)				
	C	Al	Si	K	Outros
GRAFENO I	89,29	5,17	2,93	1,91	0,71
GRAFENO II	99,59	0,10	0,01	0,05	0,25

Segundo os dados apresentados na Tabela 4, a amostra de Grafeno I possui pureza de 89,29 %. A amostra de Grafeno II, por sua vez, possui maior grau de pureza, de 99,59 %.

2.3 Preparação das amostras e compósitos

Todas as amostras foram preparadas no Laboratório de Química do CEFET. No total, foram preparados 10 compósitos diferentes, sendo 9 compósitos de resina epóxi com adição de nanomateriais e 1 compósito de resina epóxi pura (utilizada como referência), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Compósitos de resina epóxi e nanomateriais

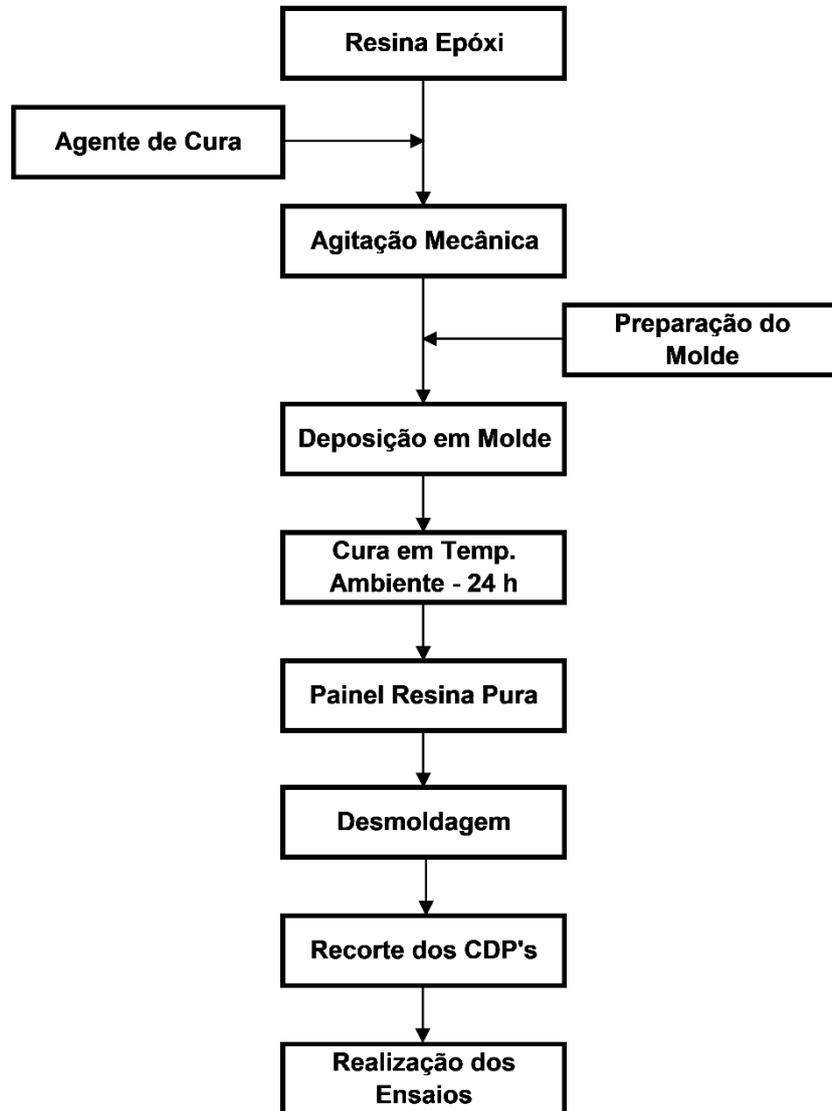
No.	Resina	Nanomaterial	Teor Nanomaterial (%)
1	Epóxi - LY 5052	Sem adição	Sem adição
2	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.1
3	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.3
4	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.5
5	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.1
6	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.3
7	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.5
8	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.1
9	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.3
10	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.5

2.4 Processamento para obtenção dos compósitos estudados

2.4.1 Preparação do compósito 1 - resina epóxi pura

Atendendo a recomendação do fabricante, foi utilizada a proporção de 38 g de catalisador para cada 100 g de resina. Na preparação desta amostra, a introdução do catalisador foi realizada em temperatura ambiente, sob agitação mecânica. Os parâmetros de tempo de agitação e velocidade foram devidamente controlados e registrados até que a mistura se tornasse homogênea. A Figura 18 apresenta o fluxograma de processamento das compósitos de resina epóxi pura.

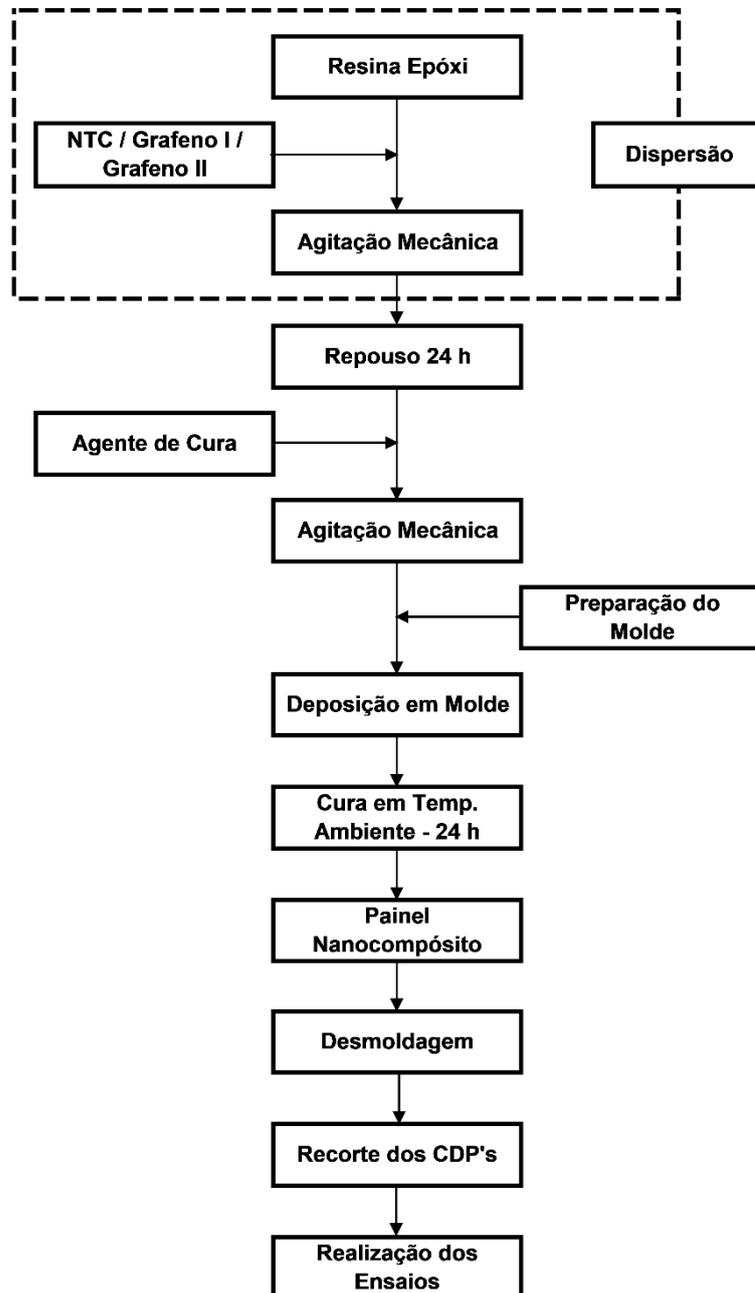
Figura 18 - Fluxograma do processamento do compósito 1 - resina epóxi pura



2.4.2 Preparação dos compósitos (de 2 a 10) - resina epóxi com adição de NTC e Grafeno.

As amostras de resina epóxi com adição de NTC e de resina epóxi com adição de Grafeno, foram preparadas na sequência, conforme fluxograma mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Fluxograma do processamento dos compósitos (de 2 a 10) - resina epóxi com adição de NTC e grafeno



As partículas de NTC e Grafeno foram dispersas gradualmente na resina epóxi sob agitação mecânica, tendo sob controle os parâmetros de tempo e velocidade.

Durante o processo, foram inseridas à resina epóxi cargas de NTC, grafeno I e grafeno II, em diferentes teores 0,1%, 0,3% e 0,5% (em massa), ou seja, para cada 100 g de resina epóxi, utilizou-se 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g de NTC, grafeno I e grafeno II, respectivamente. Em seguida, cada solução foi acondicionada em frascos de vidro de

500 mL com tampa, durante 24 h. Após este prazo, verificou-se novamente a homogeneidade da mistura para então introduzir o catalisador sob agitação mecânica, tendo sob controle os parâmetros de tempo e velocidade também nesta fase. Os parâmetros de velocidade e tempo de agitação foram omitidos intencionalmente neste trabalho, em virtude de estudos em andamento de viabilidade de proteção do processo por meio de patente.

2.4.3 Deposição do material no molde

Foi inicialmente realizado o nivelamento da base do molde de vidro, através dos dispositivos metálicos roscados acoplados à sua base, com auxílio de um medidor de nível, tipo olho-de-boi. Este procedimento foi realizado para garantir a uniformidade da espessura das amostras. Imediatamente antes da deposição do material, a superfície do molde foi preparada com a aplicação de uma camada fina de desmoldante (cera de carnaúba). As misturas de resina epóxi pura e também as misturas de resina epóxi com inserções de NTC e de Grafeno foram depositadas sobre o molde ainda em estado líquido, até o completo preenchimento das ilhas delimitadas, de forma que os painéis depois de curados tivessem dimensões suficientes para a confecção de pelo menos 6 corpos-de-prova, com espessura de aproximadamente 2,0 mm, para a realização dos ensaios de Tração e de Flexão.

2.4.4 Cura

A cura foi realizada no próprio molde à temperatura ambiente. Foi observado o prazo de 24 horas para realização completa da cura. Não houve pós-cura.

2.4.5 Desmoldagem

Após a cura, os painéis foram extraídos do molde com auxílio de uma espátula. Em seguida, os painéis foram devidamente identificados, por meio da colocação de etiqueta, conforme a sua composição.

2.4.6 Obtenção dos corpos-de-prova

Em seguida à identificação dos painéis, estes foram recortados pelo processo de corte por Jato d'água para obtenção de CDPs para realização dos ensaios. A operação de corte foi realizada na empresa Cortjet, em Contagem/MG. O equipamento utilizado é da marca Flow, modelo Mach-2, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Equipamento de corte por jato d'água



Fonte: o autor

Os CDPs foram confeccionados de acordo com as normas ASTM D-638 Tipo I e ASTM D-790, para os ensaios de Tração e Flexão, respectivamente.

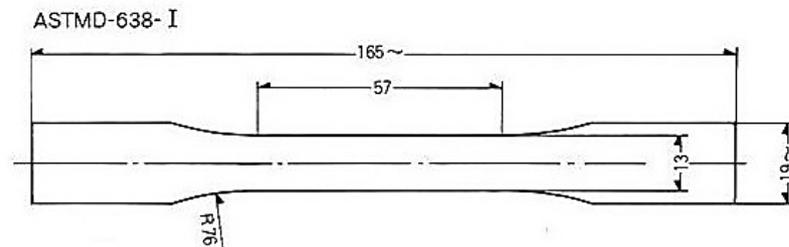
2.5. Ensaios

De posse dos resultados dos ensaios, os mesmos serão comparados a fim de identificar se houve melhora nas características mecânicas, térmicas e elétricas das amostras contendo NTC e grafeno, em relação à resina pura. Uma vez identificada a configuração que apresenta o melhor resultado em termos de propriedades mecânicas e elétricas, serão propostos estudos complementares, visando dar continuidade à caracterização deste novo material, dentro da linha de pesquisa proposta.

2.5.1 Ensaio de resistência à Tração

O ensaio de tração foi realizado pela sua capacidade de fornecer dados quantitativos das características mecânicas de todos os 10 compósitos estudados, como Limite de Resistência à Tração, Módulo de Elasticidade, Tenacidade e Ductilidade. O ensaio foi realizado segundo as recomendações da norma ASTM D-638 utilizando 6 corpos de prova do tipo I, conforme desenho da Figura 21.

Figura 21 - Dimensões dos CDPs conforme ASTM D-638 tipo I



Fonte: ASTM D-638

Para executar o ensaio de tração, utilizou-se o equipamento universal para ensaios mecânicos do laboratório de polímeros do CEFET, da Marca Shimadzu, série AG-Xplus. Foi adotada a velocidade de ensaio de 3,6 mm/min. A Figura 22 mostra o equipamento utilizado.

Figura 22 - Equipamento universal de ensaios mecânicos



Fonte: o autor

2.5.2 Ensaio de resistência à Flexão

Através deste ensaio, é possível determinar o Módulo de Elasticidade do material e a Tensão Máxima de Ruptura à Flexão. Assim como o ensaio de Tração, o ensaio de Flexão permite identificar por comparação os compósitos de melhor desempenho estrutural.

O ensaio foi realizado segundo as recomendações da norma ASTM D-790 utilizando 3 corpos de prova de 13 mm x 80 mm e espessura de aprox. 2,0 mm. Utilizou-se o mesmo equipamento utilizado para ensaio de tração, porém, com a troca da base apropriada para ensaio de flexão. A velocidade adotada foi de 9,0 mm/min.

2.5.3 Microdureza Vickers

As amostras testadas tinham as dimensões de 10 mm x 10 mm aproximadamente e foram extraídas das sobras de material dos painéis utilizados para confecção dos CDPs de Tração e Flexão. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM E-384-99. Aplicou-se a carga de 0,1 kg durante 15 segundos. 5 medidas foram feitas em regiões diferentes de cada CDP (configuração). Foi utilizado o microdurômetro do Laboratório do Micrografia do CEFET, marca Shimadzu, modelo HMV-2, apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Equipamento utilizado para ensaio de microdureza



Fonte: o autor

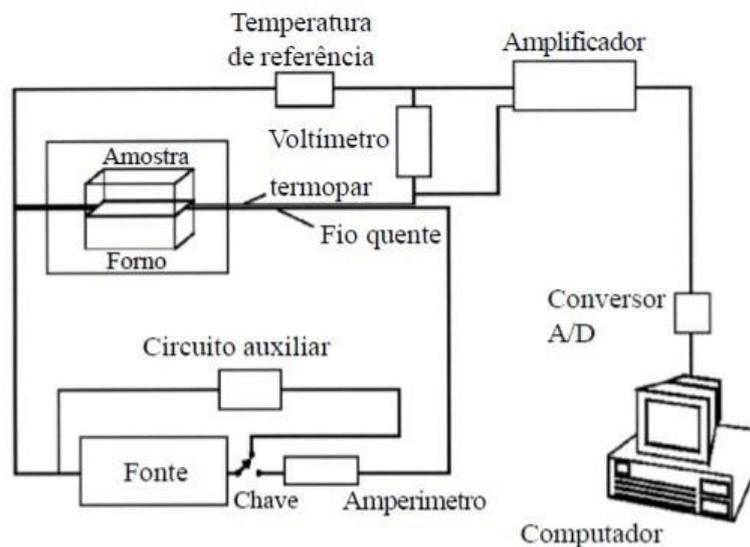
2.5.4 Análise Microestrutural

Esta análise tem como objetivos a determinação da homogeneidade de dispersão de cargas de NTC e Grafeno na matriz, identificar os mecanismos de fratura ocorridos nos ensaios de Tração e correlacionar suas feições topográficas ao tipo da fratura, se frágil ou dúctil. Foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta análise também foi realizada pela empresa Phosther, em Santa Luzia/MG.

2.5.5 Análise da Condutividade Térmica

Para a realização do experimento, foi montado um dispositivo baseado no método do fio quente, trabalhando no estado estacionário, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Representação do método do fio quente



Fonte: Santos (2002)

Segundo Santos (2002), hoje em dia o método do fio quente é considerado como uma técnica precisa na determinação da condutividade térmica de materiais cerâmicos. Além disso, nesta técnica de medida o conceito de temperatura média entre a face quente e a face fria de uma amostra, utilizados nos cálculos dos métodos calorimétricos é eliminado, uma vez que o cálculo da condutividade é feito a uma dada temperatura fixa. Nesta técnica, o gradiente de temperatura através da amostra é

muito baixo, o que é sem dúvida outra virtude deste método uma vez que um método ideal de medida de condutividade térmica seria aquele capaz de medir essa propriedade segundo um gradiente de temperatura zero através da amostra.

Foram preparadas amostras das 10 composições diferentes, nas dimensões aproximadas de (70 x 70 x 2) mm. Como fonte de calor, foi utilizada uma placa aquecedora, modelo IKA C-MAG HS7. As medidas das temperaturas foram realizadas em dois pontos diferentes, com o auxílio de 2 termopares tipo K e um sistema de aquisição de dados AKROM, modelo KR 920. Um ponto de medição foi posicionado entre a amostra e a fonte quente, e o outro ponto foi posicionado no centro da face, que não estava em contato com a fonte quente.

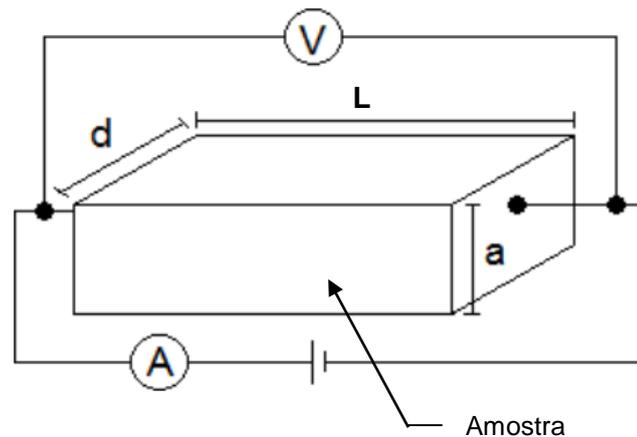
A temperatura ambiente foi monitorada para cada medida térmica: $(22,3 \pm 0,3)$ °C. Antes de iniciar o medida das amostras, porém, o sistema foi aquecido a uma temperatura de $(102,9 \pm 0,8)$ °C e estabilizado nesta temperatura por 60 minutos. Após este período, foi colocado sobre o sistema de medição a primeira amostra. Em seguida, foram posicionados os termopares.

Antes do início de verificação das temperaturas das faces quente e fria, o sistema foi deixado em repouso por mais 60 minutos. Após este tempo, iniciou-se a coleta dos dados de temperatura x tempo, durante 2 minutos cada medida, em intervalos de 10 segundos.

2.5.6 Análise da Condutividade Elétrica

Para a realização do experimento foi montado um dispositivo baseado no método de duas pontas (ou de dois terminais). Este método é bastante utilizado e sua instalação é também muito simples, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 25 - Representação do método de duas pontas



Fonte: Rabello *et al.* (2010)

A amostra deve ter forma retangular e suas dimensões (a , d e L) devem ser conhecidas. Conhecendo-se com precisão as dimensões do material, pode-se fazer uma medida direta de sua resistividade elétrica, medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui através da amostra, sob a ação de um campo de corrente elétrica aplicado. Para encontrar o valor da resistência elétrica (R), aplica-se uma diferença de potencial (V) entre as faces da amostra e lê-se o correspondente valor da corrente elétrica, que circula pela amostra. Conhecendo estes dois valores e substituindo na equação de *Ohm*, abaixo, obtém-se o correspondente valor da resistência elétrica (R).

$$V = R \cdot I$$

onde:

V = diferença de potencial [V];

R = resistência elétrica [Ω];

I = corrente elétrica [A];

Uma vez conhecido o valor da resistência elétrica (R); o comprimento da amostra (L) e a área de seção transversal da amostra (S); encontra-se o correspondente valor da resistividade elétrica da amostra (ρ), através da seguinte equação:

$$\rho = \frac{S \cdot R}{L}$$

Portanto, a resistividade é diretamente proporcional à resistência elétrica (R) e à área da seção transversal (S) do material, porém, inversamente proporcional ao comprimento (L) do material em questão (RABELLO *et al.*, 2010).

Segundo Pereira (2015), a condutividade elétrica (σ) é o inverso da resistividade (ρ) e sua unidade de medida é $[\Omega.m]^{-1}$ ou siemens por metro. Quanto maior a resistividade de um material, menor será a sua condutividade. Esta relação pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Amostras utilizadas:

Todos os 10 compósitos em estudo foram analisados, através de uma amostra de cada, nas seguintes dimensões: a = 2 mm; d= 20 mm e L= 20 mm.

Instrumentos utilizados:

a) Megômetro eletrônico, 5 Kv, 10 T Ω , marca Megabrás, modelo MI-5500e, conforme mostrado na Figura 26.

Figura 26 - Megômetro utilizado para medir a resistência elétrica do compósito



Fonte: Megabrás

O megômetro mede valores elevados de resistências elétricas onde outros aparelhos, como o ohmímetro, por exemplo, não conseguem medir. Ao contrário do multímetro com escala de ohmímetro, que utiliza apenas uma pilha de 9 V, o megômetro pode produzir uma alta tensão para vencer a grande resistência do componente e determinar pela corrente produzida o quanto vale a resistência do componente medido.

b) HIPOT, 60 Kv, 50 mA, marca Instrum, conforme mostrado na Figura 27.

Figura 27 - HIPOT utilizado para medir a resistência elétrica do compósito



Fonte: Instrumbrasil

HIPOT é a abreviatura de elevado potencial, ou seja, uma fonte de alta tensão, sendo um instrumento de teste de segurança elétrica usada para verificar a isolamento elétrica em equipamentos elétricos, cabos, placas de circuito impresso, motores elétricos e transformadores.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparação dos compósitos

Comentários gerais – boas práticas

3.1.1. O nivelamento da face superior do molde de vidro antes da deposição do material na fase líquida foi importante, pois permitiu que os painéis curados tivessem espessura homogênea. O nivelamento da mesa foi feito por meio de dispositivo roscado acoplado ao molde, com auxílio de medidor de nível, conforme mencionado no ítem 2.1.3.

3.1.2. A demarcação do molde com fita adesiva em forma de ilhas com profundidade definida, conforme mencionado no ítem 2.1.5, foi outra boa estratégia adotada, pois permitiu a otimização do consumo de material e evitou o derramamento de resina para fora do molde.

3.1.3. Vale ressaltar o acerto na escolha do método de recorte dos painéis para obtenção dos cdps para ensaio de tração, conforme geometria mostrada na Figura 22. O corte por jato d'água proporcionou uma boa precisão dimensional e bom acabamento da superfície recortada, evitando possíveis imperfeições ou irregularidades nos cdps que pudessem interferir no resultado dos ensaios, conforme mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Cdps para ensaio de tração



3.1.4. Para validar a comparação de propriedades mecânicas e físicas entre os compósitos testados, foram utilizados os mesmos parâmetros de processo para a

confeção de todos os 10 compósitos testados, tanto na preparação das misturas (quantidade de resina, velocidade e tempo de agitação e acondicionamento), quanto nas condições de cura (temperatura e tempo).

3.1.5. Os fluxogramas de processo mostrados nas Figuras 18 e 19 para as amostras de resina pura e de resina com nanomateriais, respectivamente, foram seguidos fielmente. Estes fatores foram fundamentais para a obtenção de painéis de bom aspecto visual, do ponto de vista de qualidade superficial e de homogeneidade das misturas. Nota-se ainda a diminuição da transparência, a medida que se aumenta o teor das nanopartículas inserido, conforme mostrado na Figura 29.

Figura 29 - Painéis de resina epóxi com inserção de grafeno



3.1.6. Com relação à dispersão das nanopartículas de grafeno e nanotubos de carbono, vale ressaltar que o método de dispersão mecânico, bem como os parâmetros adotados de velocidade e tempo mostraram-se eficazes, uma vez que foram produzidas misturas estáveis e que permaneceram estáveis mesmo após dias conservadas em potes de vidro com tampa, antes da deposição no molde para realização da cura.

3.1.7. Não foi observada alteração significativa na viscosidade da mistura resina epóxi com grafeno I e grafeno II, (mesmo com o aumento gradativo do teor de grafeno), em relação à viscosidade da resina pura. Por outro lado, foi observado aumento da viscosidade da mistura proporcionalmente ao aumento do teor de NTC. O aumento da viscosidade da mistura com a adição de NTC, principalmente no teor de 0,5 %,

causou dificuldade na deposição do material no molde e no preenchimento das ilhas de forma homogênea, para o que foi necessário auxílio de uma espátula de plástico.

3.2. Ensaio Mecânicos

Rigidez e resistência foram os principais parâmetros avaliados nos ensaios mecânicos de resistência à Tração e à Flexão, conforme ilustrado na Figura 30.

Figura 30 - Ensaio mecânicos de tração e flexão



a)



b)

- a) cdp submetido a ensaio de tração, após da ruptura;
- b) cdp submetido a ensaio de flexão, momentos antes da ruptura.

Fonte: o autor

A análise dos resultados obtidos nos permitiu avaliar como a inserção de nanomateriais (nanotubos de carbono e grafeno) influenciaram o comportamento estrutural da resina epóxi. No total, 15 cdps foram preparados para cada compósito, sendo 6 cdps submetidos ao ensaio de tração, outros 6 submetidos a ensaio de microdureza e 3 submetidos a ensaio de flexão. Os valores (médios) obtidos experimentalmente nas amostras das 10 composições estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados dos ensaios mecânicos dos compósitos

No.	Resina	Nanomaterial	Teor (%)	Módulo Elasticidade (GPa)	Limite Resist. Tração (MPa)	Limite Resist. Flexão (MPa)	Microdureza (Hv 0.1)
1	Epóxi - LY 5052	Sem adição	0	2,95	31,57 ± 5,07	90,22 ± 16,35	17,60 ± 0,86
2	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,1	2,99	50,49 ± 5,47	70,00 ± 38,70	16,93 ± 0,35
3	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,3	3,00	49,65 ± 4,32	72,70 ± 24,28	19,47 ± 1,00
4	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,5	3,29	71,13 ± 1,31	99,76 ± 24,55	19,16 ± 1,17
5	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,1	2,52	60,65 ± 9,51	57,60 ± 11,27	18,43 ± 2,02
6	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,3	2,95	68,20 ± 5,67	93,88 ± 27,38	16,08 ± 1,14
7	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,5	3,18	74,73 ± 2,12	81,03 ± 21,78	17,97 ± 1,09
8	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,1	4,30	54,35 ± 7,57	95,94 ± 20,28	18,38 ± 1,05
9	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,3	3,28	55,95 ± 7,58	108,00 ± 9,88	16,53 ± 0,68
10	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,5	3,58	44,41 ± 9,25	104,52 ± 55,52	16,53 ± 0,96

Interpretação dos resultados

a) Módulo de Elasticidade

A medição do módulo de elasticidade foi feita através do diagrama tensão-deformação. Neste ajustou-se uma reta à região linear, então o coeficiente angular da reta foi adotado como sendo o valor do módulo de elasticidade. A tabela 6 indica que, à exceção do compósito 5, todos os demais compósitos apresentaram alguma melhoria nesta propriedade, em relação ao compósito 1 (referência). Os melhores resultados foram proporcionados, por ordem decrescente, pelos compósitos 8, 10 e 4. A inserção de apenas 0,1 % de NTC conferiu ao compósito 8 uma rigidez 58 % maior do que a do compósito 1.

A inserção de nanotubos de carbono na matriz epóxi provocou aumento no módulo de elasticidade, relacionado à rigidez do material. Porém, o resultado foi melhor para o menor teor de NTC. Para Botelho e Edwards (2012), provavelmente o fato está ligado à qualidade da dispersão dos NTCs, ou seja, em menores teores de NTC ocorre uma dispersão mais homogênea, o que proporciona uma eficiente transferência de tensões da resina para os NTCs. Em maior quantidade, os NTCs podem se aglomerar

mais facilmente, comprometendo a qualidade da dispersão e gerando concentradores de tensão.

Alguns procedimentos como a dispersão por sonificação, cisalhamento em alta velocidade, adição de surfactante, funcionalização dos nanotubos de carbono podem eventualmente solucionar problemas de dispersão, evitando que os nanotubos de carbono aglomerem ou segreguem nos compósitos (LIAO *et al*, 2004).

b) Resistência à Flexão

Os compósitos 4, 6, 8, 9 e 10 apresentaram melhores resultados em flexão. Compósito 9, com adição de 0,3 % de NTC em massa, proporcionou melhora da ordem de 20 % nesta propriedade. Os valores de desvio padrão, referente às medidas da tensão de ruptura dos cdp's em flexão, foram relativamente altos, em função da variabilidade das medidas encontradas. O problema poderia ser minimizado utilizando-se um número maior de cdp's, o que facilitaria a identificação dos eventuais (*outliners*) a serem descartados.

c) Microdureza

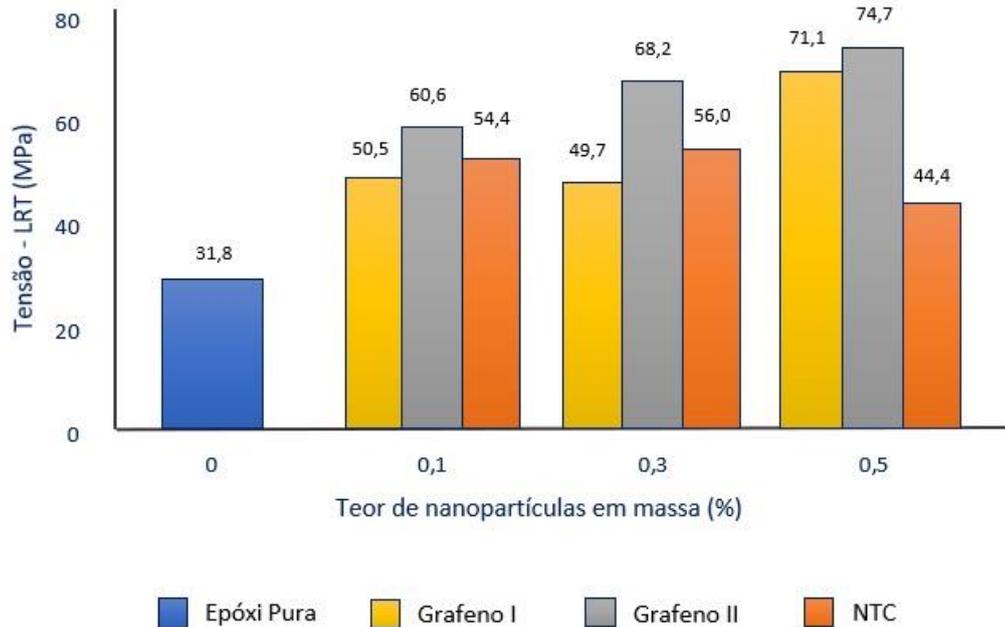
Os resultados do ensaio de Microdureza não mostraram diferença significativa entre as amostras dos compósitos analisados, assim como nenhuma correlação com o teor de nanopartículas utilizado. Conclui-se portanto, que a adição de nanomateriais, nos teores em massa testados, não altera a dureza superficial do nanocompósito. Na literatura, não foi encontrado nenhum estudo similar para comparação.

d) Resistência à Tração

A avaliação da tensão de ruptura, além de quantificar a resistência dos nanocompósitos, proporciona indícios da qualidade da interação matriz-reforço. Aumentos na tensão de ruptura (em relação à matriz pura) indicam uma maior eficiência da transferência de tensões da matriz para as nanopartículas/aglomerados (OPELT, 2013).

A Figura 31 mostra a variação do limite de resistência à tração (LRT) dos compósitos, em função do teor (% em massa) de grafeno I, grafeno II e NTC adicionado à resina epóxi.

Figura 31 - Variação do LRT em função da quantidade de nanocarga



Avaliação da Performance do grafeno I – Compósitos 2, 3 e 4

Observa-se que a inserção de apenas 0,1 % em massa de grafeno I à resina pura, confere ao compósito 2 um aumento de 59 % na resistência à tração (50,5 Mpa), comparado ao compósito 1 de resina pura (31,8 Mpa). Este índice de 59 % se mantém praticamente estável no compósito 3 (49,7 Mpa), porém, aumenta para 124 % no compósito 8 (71,1 Mpa).

Avaliação da Performance do grafeno II – Compósitos 5, 6 e 7

Observa-se que o grafeno II, no teor de 0,5% em massa, proporcionou melhor resultado em tração (74,7 Mpa), em comparação com todos os demais compósitos. Grafeno II mostrou-se superior em tração em relação ao grafeno I em todos os teores testados: 0,1 %, 0,3 % e 0,5 %. Este resultado pode ser justificado pelo maior grau de pureza do grafeno II em relação ao grafeno I, conforme dados da Tabela 4, na página

49. O grafeno II também foi superior em tração ao NTC em todos os teores testados. Resultado semelhante foi encontrado por Hadavinia *et al.* (2015).

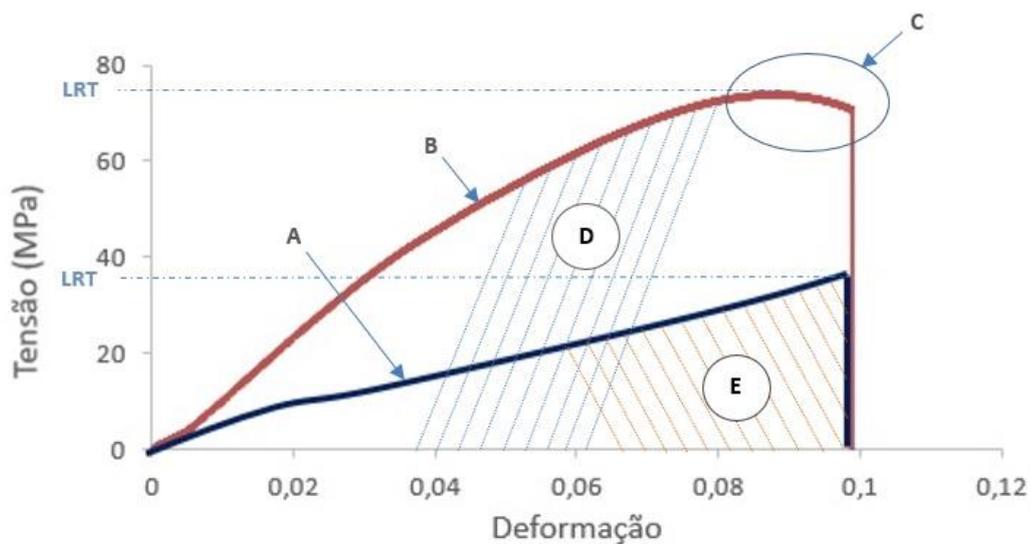
Avaliação da Performance do NTC – Compósitos 8, 9 e 10

Nota-se que a inserção de NTC a 0,1 % em massa confere ao compósito uma resistência à tração 71 % maior do que a da resina pura. Este índice aumenta para ser de 76 % aumentando-se o teor para 0,3 %. No entanto, ao aumentar o teor de NTC para 0,5 % (compósito 10), percebe-se que a resistência à tração do compósito começa a decair. A curva indica ainda uma tendência de queda na resistência do nanocompósito em teores acima de 0,3% em massa de NTC. Observa-se ainda que o NTC mostrou-se superior ao grafeno I nos teores de 0,1 % e 0,3 %.

e) Comportamento tensão – deformação em tração

Foi realizada uma análise comparativa mais detalhada utilizando dados experimentais dos ensaios de tração do compósito 1 (resina epóxi pura) e do compósito 7 (resina epóxi com 0,5 % em massa de Grafeno II), conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32 - Comportamento tensão-deformação em tração dos compósitos 1 e 7



- A – Comportamento tensão - deformação do compósito 1;
- B – Comportamento tensão - deformação do compósito 7;
- C – Região apresentando deformação plástica;

D – Área entre a curva B e o eixo horizontal;

E – Área entre a curva A e o eixo horizontal;

LRT – Limite de resistência à tração (curvas A e B).

Observa-se na Figura 32 que o compósito 1 apresenta comportamento tipicamente frágil, com baixo LRT (inferior a 35 MPa). A sua Tenacidade, que corresponde à Área “E” é muito baixa. Isso corrobora com a revisão bibliográfica realizada sobre a resina epóxi e reflete a sua principal desvantagem para aplicação em materiais compósitos, ou seja, por ser material com baixa tenacidade, torna-se suscetível ao surgimento de micro-trincas, que podem se propagar e colocar em risco a estabilidade estrutural do compósito (OPELT *et al.*, 2014); (DOMUN *et al.*, 2017).

O compósito 7, por sua vez apresenta alguma ductilidade pela pequena deformação plástica “C” observada antes da ruptura. Constata-se que o limite de resistência à tração do compósito 7, bem como a sua Tenacidade, que corresponde à Área “D”, tiveram aumento de mais de duas vezes em relação ao compósito 1 (CALLISTER, 2013).

Pode-se afirmar ainda que a Rigidez do compósito 7 é superior a do compósito 1, pois houve aumento do Módulo de Elasticidade da ordem de 6 %. Quanto à deformação do compósitos 1 e 7 sob aplicação da carga até a ruptura, nota-se que para ambos a deformação ficou em torno de 10 %.

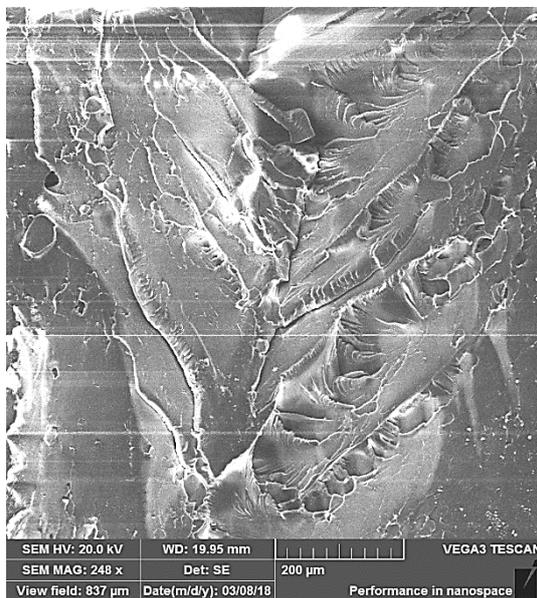
Hadavinia *et al.* (2015) e Shokrieh *et al.* (2014) constataram aumento das propriedades mecânicas do nanocompósito com 0,5 % de grafeno em relação à resina epóxi pura, como Módulo de Elasticidade e LRT. Na Tenacidade à Fratura, verificaram aumento de 20%. Porém, para teores acima de 0,5 % de grafeno, as propriedades mecânicas do compósito começam a decair.

Bortz *et al.* (2012) relata que em seus experimentos utilizando Grafeno como carga na resina epóxi, constatou os melhores resultados exatamente no teor de 0,5% em massa de grafeno. Nesta condição, verificou um aumento de 6% no Módulo de Elasticidade, mas apenas 13% de aumento no Limite de Resistência à Tração do nanocompósito em relação à resina pura.

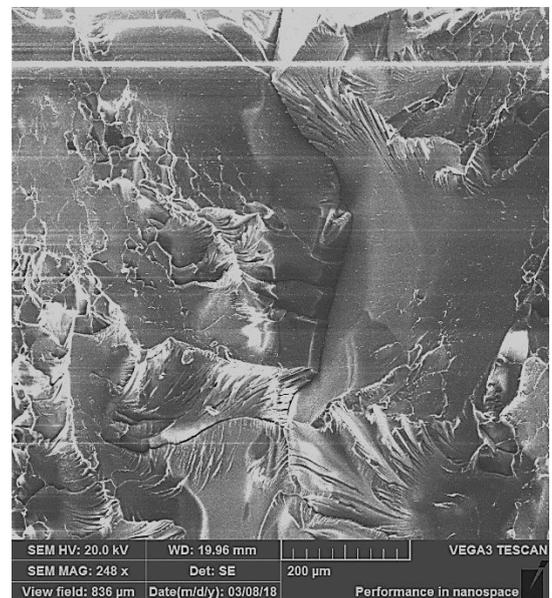
3.3. Análise Microestrutural

Amostras dos diversos compósitos estudadas foram analisadas por MEV, especialmente a face onde houve a fratura no ensaio de Tração. Nesta análise procurou-se, além de identificar o tipo de comportamento da fratura do material, observar a qualidade da dispersão dos nanomateriais. A Figura 33 apresenta parte da superfície fraturada da amostra de resina epóxi pura.

Figura 33 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra de resina pura



a)



b)

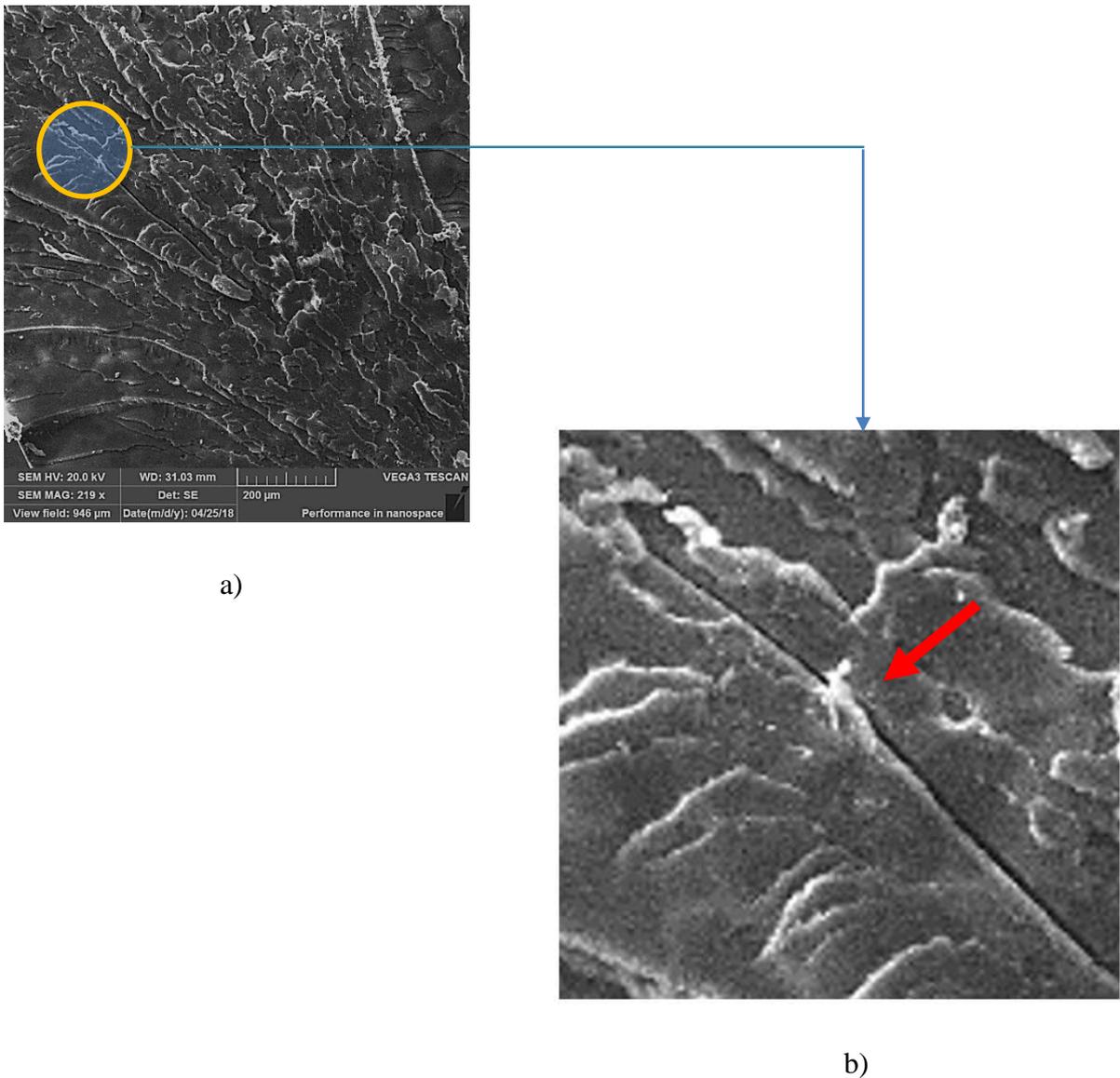
As imagens a) e b) foram obtidas através de MEV, com ampliação de 248x.

De acordo com Lampman (2003), as características encontradas em ambas são típicas de fraturas frágeis, transgranular, contendo muitas regiões planas e brilhantes, com baixo grau de deformação plástica, e o rompimento se dá de forma repentina.

Na fratura frágil, as trincas podem se propagar de uma maneira extremamente rápida, acompanhadas de pouca deformação plástica. Tais trincas são denominadas instáveis e a propagação da trinca, uma vez iniciada, irá continuar espontaneamente sem aumento na magnitude da tensão aplicada (ROCHA *et al.*, 2016). Fica evidenciado que a resina pura absorve pouca energia e possui baixa tenacidade.

A Figura 34 apresenta parte da superfície fraturada da amostra de resina epóxi nanoestruturada com 0,5 % em massa de NTC.

Figura 34 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com NTC



- a) Imagem foi obtida através de MEV, com ampliação de 219x.
- b) Imagem ampliada com foco na região de interrupção da trinca

Segundo Wang *et al.* (2017), a micro-trinca observada no detalhe ampliado está sendo interrompida por partículas aglomeradas de NTC, que estariam agindo como uma espécie de ponte de ligação.

A Figura 35 apresenta parte da superfície fraturada da amostra de resina epóxi nanoestruturada com 0,5 % em massa de grafeno I.

Figura 35 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com grafeno I

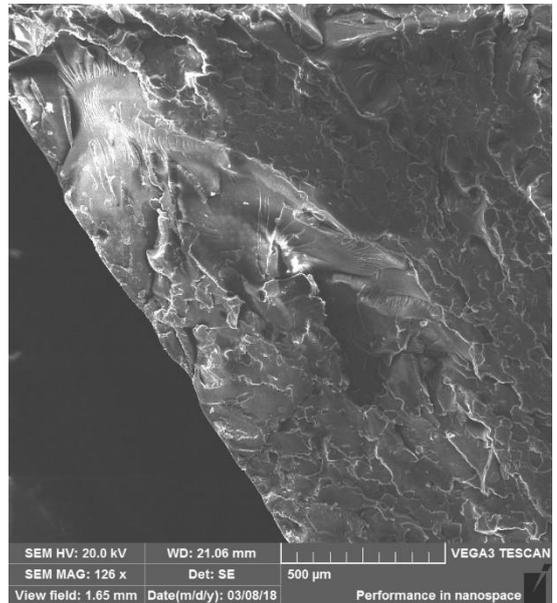


a)

a) Imagem obtida em MEV com ampliação de 2840x da amostra de resina com grafeno I a 0,5%.

Apresenta característica típica de fratura dúctil devido à deformação plástica que a amostra sofreu antes da fratura (LAMPMAN, 2003).

Os materiais dúcteis exibem tipicamente uma deformação plástica substancial com uma grande absorção de energia antes da fratura. A fratura dúctil é caracterizada por uma extensa deformação plástica na vizinhança de uma trinca que está avançando. Adicionalmente, o processo prossegue de uma maneira relativamente lenta na medida em que o comprimento da trinca aumenta (ROCHA *et al.*, 2016).



b)

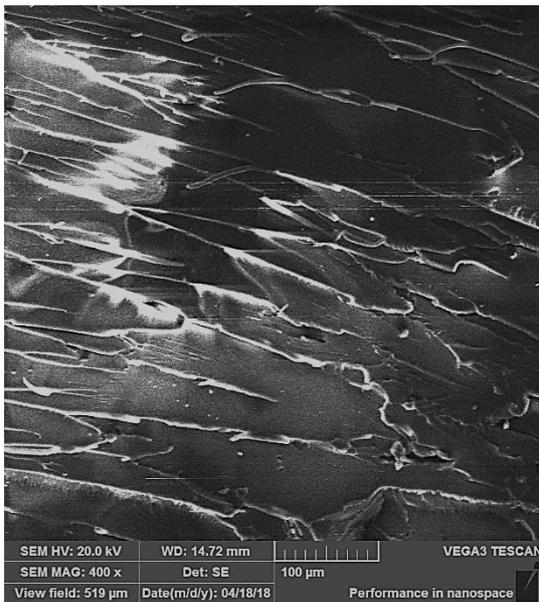
b) Imagem obtida em MEV com ampliação de 126x da amostra de resina com grafeno I a 0,1%.

Apresenta característica típica de fratura frágil devido à face plana brilhante no canto superior esquerdo, porém apresenta certa deformação plástica nas demais regiões

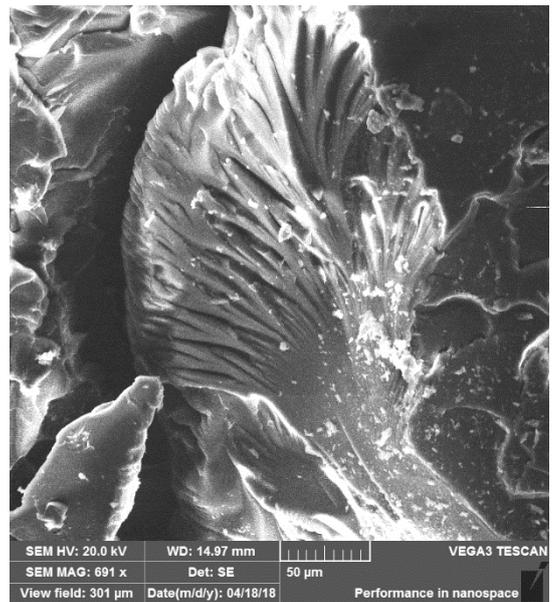
das superfície analisada, que já começa a ocorrer mesmo com o baixo teor de grafeno incorporado.

A Figura 36 apresenta parte da superfície fraturada da amostra de resina epóxi nanoestruturada com grafeno II.

Figura 36 - Imagem em MEV da fratura em tração da amostra com grafeno II



a)



b)

a) Imagem obtida em MEV com ampliação de 400x da amostra de resina com grafeno II a 0,5%.

Apresenta marcas retilíneas, conhecidas como “*Hackle Marks*” ou penugem, que apontam para a origem da trinca. Também apresentam sinais claros de fratura dúctil, em função das marcas de deformação plástica que o corpo sofreu antes da ruptura (LAMPMAN, 2003). Fica evidenciado que este compósito é capaz de absorver muita energia e possui alta tenacidade.

b) Imagem obtida em MEV com ampliação de 691x da amostra de resina com grafeno II a 0,1 %.

Apresenta claramente marcas de penugem caracterizando fratura dúctil, conforme mencionado acima. Porém, apresenta aspectos de fratura frágil nas demais regiões da superfície analisada.

3.4. Condutividade Térmica

A Tabela 7 apresenta os resultados de condutividade térmica dos 10 compósitos estudados.

Tabela 7 - Resultados de condutividade térmica dos compósitos

No.	Resina	Nanomaterial	Teor Nanomaterial (%)	Condutividade Térmica (W/m·K)
1	Epóxi - LY 5052	Sem adição	Sem adição	0,065 ± 0,003
2	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.1	0,130 ± 0,001
3	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.3	0,090 ± 0,004
4	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0.5	0,085 ± 0,003
5	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.1	0,260 ± 0,008
6	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.3	0,130 ± 0,001
7	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0.5	0,095 ± 0,001
8	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.1	0,170 ± 0,007
9	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.3	0,145 ± 0,004
10	Epóxi - LY 5052	NTC I	0.5	0,140 ± 0,008

Condições do experimento:

- Temperatura ambiente: (22,3±0,3) °C;
- Temperatura face quente: (102,9±0,8) °C

Os resultados da Tabela 6 mostram que a adição de nanomateriais à matriz epoxídrica fez com que a condutividade térmica do material aumentasse significativamente em relação ao compósito 1. O compósito 5 foi o que obteve o melhor resultado (resina epóxi com 0,1 % em massa de Grafeno II). Este compósito apresentou condutividade

térmica 4 vezes maior do que a resina epóxi pura. O compósito 8 (resina epóxi com 0,1 % em massa de NTC) também apresentou aumento da ordem de 100 % na condutividade térmica, em relação à resina epóxi pura. Os demais compósitos também contribuíram para o aumento da condutividade, porém não foram tão efetivos como os compósitos 5 e 8. Observa-se que em concentrações acima de 0,1 % de nanomateriais, a condutividade térmica do nanocompósito começa a decair.

A condução elétrica e térmica em materiais compósitos ocorre através do mecanismo de percolação. Pela teoria de percolação, inicialmente desenvolvida para partículas esféricas aleatoriamente orientadas, uma concentração crítica de preenchimento de aproximadamente 16% em volume é necessária para que se crie um caminho de cargas dentro da matriz. Nos compósitos resina epóxi / NTC, a percolação ocorre através de ligações resistivas entre os tubos formando um conjunto de conexões aleatoriamente dispostas no compósito. Quando estes aglomerados de conexões ocupam todo o sistema, ocorrem ligações entre as extremidades da amostra, e o sistema percola (MARTIN *et al.*, 2004).

Gojny *et al.* (2006) avaliaram a evolução da condutividade elétrica e térmica dos compósitos resina/nanotubos, em função dos vários tipos de nanotubos de carbono (SWNTC e MWNTC), da presença de grupos funcionais, da concentração, da dispersabilidade e da razão de aspecto dos tubos. Os nanotubos foram dispersos na matriz epóxi por calandragem. A adição de nanotubos de carbono mesmo em pequenas quantidades à matriz epóxi resultou em um aumento nos valores de condutividade elétrica em pelo menos 4 vezes. De forma geral, observa-se que a condutividade térmica aumenta ligeiramente com o aumento da porcentagem em massa de nanotubos de carbono.

Neste experimento, porém, ocorreu o contrário, ou seja, para maiores concentrações de NTC, a condutividade térmica medida foi menor. Pode ter havido dispersão não homogênea nos NTCs quando utilizado teores mais altos de 0,1 %. Notou-se um acréscimo na viscosidade das misturas (de resina epóxi com 0,3 % e 0,5 % em massa de NTC) durante a deposição no molde.

Segundo Bagchi *et al.* (2006), o transporte de calor e de cargas nos nanotubos de carbono depende da propagação dos fônons acústicos por sua rede cristalina, portanto, limitação de ganhos em propriedades elétricas e térmicas nesses compósitos está ligada diretamente à dispersão dos NTC na matriz, à variação no comprimento e no diâmetro do tubo, à qualidade estrutural do tubo e à qualidade da interface nanotubo/matriz.

3.5. Condutividade Elétrica

Conforme já comentado, a condutividade elétrica de um material é definida como o quanto esse material tem a facilidade de conduzir a corrente elétrica, sendo expressa como o inverso da resistividade elétrica, de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Assim, quanto menor a resistividade do material, maior será a condutividade elétrica. A resistividade elétrica é diretamente proporcional à resistência dos compósitos. É calculada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{S.R}{L}$$

A resistência dos compósitos foi verificada através de dois equipamentos: Megômetro e Hipot. A Tabela 8 apresenta os resultados das análises de resistência elétrica dos 10 compósitos estudados, utilizando Megômetro e HIPOT.

Tabela 8 - Resultados de resistência elétrica dos compósitos

No.	Matriz Polimérica	Nanomaterial	Teor Nanomaterial (%)	Resistência	
				Megômetro (5 Kv - 13,5 A) (PΩ)	Hipot (60 Kv - 50 mA) (PΩ)
1	Epóxi - LY 5052	Epóxi Pura	sem adição	1,17	1,19
2	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,1	1,13	1,15
3	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,3	1,15	1,15
4	Epóxi - LY 5052	Grafeno I	0,5	1,09	1,1
5	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,1	1,15	1,15
6	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,3	1,13	1,15
7	Epóxi - LY 5052	Grafeno II	0,5	1,11	1,11
8	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,1	1,11	1,11
9	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,3	1,07	1,09
10	Epóxi - LY 5052	NTC I	0,5	1,08	1,11

Observa-se que ambos equipamentos (Megômetro e HIPOT) aferiram dados de resistência elétrica muito semelhantes. Os resultados obtidos demonstram que a inserção de grafeno e nanotubos de carbono (nos teores de 0,1 %, 0,3 % e 0,5 % em massa) em matriz de resina epóxi proporciona uma leve queda na resistência do material, da ordem de 10 % apenas em relação à resina pura, isso no caso do compósito 9 (epóxi com 0,3 % em massa de grafeno).

Cálculo da resistividade (ρ) pela fórmula:

$$\rho = \frac{S \cdot R}{L}$$

$$S = (0,020 \times 0,020) \text{ m}^2 = 0,0004 \text{ m}^2$$

$$L = 0,020 \text{ m}$$

$$R = 1,07 \times 10^{12} \Omega$$

$$\rho = 0,0004 \times 1,07 \times 10^{12} / 0,020$$

$$\rho = 0,0214 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$$

Cálculo da condutividade elétrica pela fórmula:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

$$\sigma = 1 / 0,0214 \times 10^{12} \Omega.m$$

$$\sigma = 4,67 \times 10^{-12} [\Omega.m]^{-1}$$

Os metais, que normalmente são bons condutores, possuem condutividades da ordem de $10^7 [\Omega.m]^{-1}$. Em outro extremo estão os materiais isolantes elétricos, com condutividade extremamente baixa, entre 10^{-10} and $10^{-20} [\Omega.m]^{-1}$. Os materiais com condutividade intermediária, geralmente variando entre variando entre 10^{-6} a $10^4 [\Omega.m]^{-1}$, são denominados semi-condutores (CALLISTER, 2013).

Percebe-se que, mesmo com esta queda de 10 % na resistência do compósito 9 em relação ao compósito 1 (resina pura), o material ainda mantém um comportamento isolante, com condutividade elétrica extremamente baixa.

Segundo Martins *et al.* (2014), a condutividade elétrica de um compósito polimérico é geralmente caracterizada pela sua dependência em relação à fração de volume de material adicionado. Em baixas inserções de cargas, a condutividade do compósito ainda é muito próxima daquele do polímero puro, pois a matriz polimérica é eletricamente isolante. Neste estudo em particular, alcançaram um comportamento semi-condutor de um compósito à base de epóxi com a inserção de 50 % em massa de grafite em pó. Foi necessário, entretanto, acrescentar certa quantidade de fibra de carbono para compensar a perda nas propriedades mecânicas do compósito, causada pela inserção do alto teor de pó de grafite.

Segundo Paggi (2008), existe uma quantidade mínima de nanocarga que proporciona o aparecimento de caminhos condutores no interior do material e faz com que sua condutividade elétrica tenha um aumento extremamente pronunciado a uma pequena variação em volume.

Quando a concentração de nanopartículas atinge um nível crítico, a condutividade elétrica da matriz aumenta de forma inesperada em um fenômeno conhecido como limite de percolação elétrica. A razão de aspecto dos NTCs e a dispersão/distribuição do reforço na matriz são fatores determinantes na obtenção dos compósitos poliméricos condutores de eletricidade (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Diante do exposto acima, muito provavelmente, a baixa condutividade elétrica dos compósitos testados está relacionada à pequena quantidade utilizada de nanopartículas, tanto de grafeno quanto de NTC, o que foi insuficiente para que o limite de percolação fosse alcançado. Por outro lado, os baixos teores utilizados de grafeno e NTC foram responsáveis por grandes aumentos nas propriedades mecânicas dos compósitos.

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1. Conclusão

Foi avaliado o desempenho mecânico, elétrico e térmico de corpos de prova de resina epóxi, a partir da inserção gradual de nanotubos de carbono e grafeno, em teores de 0,1%, 0,3 % e 0,5 % em massa. Os dados obtidos nos ensaios das composições de resina epóxi com inserções de nanotubos de carbono e de resina epóxi com inserções de grafeno foram comparados, tomando os dados da resina epóxi pura como referência. Foi identificada a composição que proporciona os melhores resultados em relação à resina epóxi pura e avaliado o potencial de utilização deste novo material na indústria aeronáutica.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos das amostras dos diversos compósitos testados, de nanotubos de carbono, grafeno I e grafeno II adicionados à resina epóxi, atenderam as nossas expectativas, tomadas como base a extensa pesquisa bibliográfica a respeito do assunto. Foi constatada uma melhora significativa nas propriedades mecânicas da resina epóxi com a inserção de uma pequena quantidade de nanomateriais.

Os compósitos 4 e 7, resina epóxi com grafeno I a 0,5 % e grafeno II a 0,5 % em massa, respectivamente, destacaram-se frente aos demais compósitos sob o ponto de vista estrutural. Ambos proporcionaram aumento do Limite de Resistência à Tração em mais de 120 % em relação ao compósito 1, conforme mostrado na Figura 31, página 67. Houve ainda um aumento expressivo na tenacidade, de mais de 100 %, a ponto de alterar o comportamento do material sob esforço, passando este de frágil (resina pura) para dúctil, conforme mostrado na Figura 32, página 68. O compósito 4 foi superior ao compósito 7 em Flexão em 23 %, e superior ao compósito 1 (resina pura) em 10 %. Em tração e no Módulo de Elasticidade houve pouca diferença entre os compósitos 4 e 7, conforme mostrado na Tabela 6, página 66.

Importante ressaltar que em baixos teores em massa de nanopartículas, os compósitos 8 (NTC a 0,1 %), 2 (grafeno I a 0,1 %) e 5 (grafeno II a 0,1 %) apresentaram valores muito próximos em tração, da ordem de 70 % acima do

compósito 1. Dependendo da aplicação desejada, para peças de menor solicitação estrutural, estes compósitos se apresentam como uma boa opção, mas com certa vantagem para o compósito 8, em função do custo do NTC ser hoje inferior ao do grafeno I e grafeno II.

Para os itens de maior responsabilidade estrutural da aeronave, como asa e fuselagem, dadas as suas excelentes propriedades mecânicas, o compósito 7 (resina epóxi com 0,5 % em massa de grafeno II) tem grande potencial para substituir as resinas epóxi utilizadas atualmente na construção de aeronaves em materiais compósitos. Considera-se que a simples substituição da matriz permitirá a obtenção de estruturas aeronáuticas mais resistentes e com redução no peso de pelo menos 10 % (valor estimado de forma conservativa) nos itens de maior responsabilidade estrutural, como asa e fuselagem.

A condutividade térmica do compósito 5 (da resina epóxi nanoestruturada com grafeno II a 0,1 % em massa) aumentou 4 vezes em relação à resina epóxi pura, deixando este de ser um material isolante, passando a ser um semi-condutor, similar ao vidro, água e tijolo. Este aumento de condutividade térmica, porém, ainda não é o suficiente para eliminar os dispositivos complexos instalados na aeronave para inibir a formação de gelo em regiões suscetíveis a este fenômeno, como bordos de ataque de asa e empenagens. Para isto é necessário que o compósito nanoestruturado seja um bom condutor de calor.

A pequena melhora obtida na condutividade elétrica dos compósitos nanoestruturados em relação ao compósito 1 (resina epóxi pura) mostrou-se insuficiente para tirá-lo da condição de material isolante. O experimento apresenta indícios de que as propriedades físicas (condutividade térmica e elétrica) poderão ser muito superiores com a inserção de maiores quantidades de NTC e dos grafenos I e II. Por outro lado, a inserção de nanopartículas em maior quantidade irá certamente deteriorar as propriedades mecânicas dos compósitos.

4.2. Sugestões para trabalhos futuros

- a) Análise dinâmico-mecânica (DMA) - verificar o comportamento viscoelástico dos compósitos de melhor rendimento estrutural: compósitos 2,4,5,7 e 8.
- para que os compósitos poliméricos atendam aos requisitos de serviço do setor aeronáutico, além das elevadas propriedades mecânicas (tração, compressão, cisalhamento, etc), é importante que seja verificada a sua temperatura máxima de serviço, baseando-se no conhecimento da temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada por análise térmica dinâmico mecânica.
- b) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)
- verificar o comportamento de cura da resina com os nanomateriais acoplados;
- c) Caracterização Reológica
- um importante parâmetro que sempre deve ser considerado na manufatura de compósitos, tanto termoplásticos quanto termorrígidos, consiste em seu comportamento reológico. Baixas viscosidades durante o processamento são benéficas para os processos de degaseificação, mistura e homogeneidade. Por outro lado, para a realização de uma boa dispersão, elevadas forças de cisalhamento são necessárias, resultando em misturas de elevada viscosidade.
- d) Ensaio de Impacto (Izod ou Charpy)
- determinar a energia de impacto ou a tenacidade dos compósitos 2,4,5,7 e 8. É um ensaio de extrema importância em materiais, pois mostra a habilidade dos mesmos em suportar batidas, servindo como uma etapa inicial de seleção de materiais para determinadas aplicações com base em um nível desejado de tenacidade sob impacto.
- e) Repetir os ensaios mecânicos realizados neste experimento
- desta vez utilizando amostras do compósito da nova matriz nanoestruturada, juntamente com o reforço de fibra de carbono. Assim, apurar o ganho estrutural real do compósito a ser utilizado na produção de componentes aeronáuticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P.M.; SCHADLER, L.S.; BRAUN, P.V. Nanocomposite Science and Technology. 1. ed. Weinheim, Germany: Wiley, 2003. 239 p.

BASTOS, C.; KELLER, V. Aprendendo a aprender: introdução à metodologia científica. 12. ed. Petrópolis: Vozes, 1999. 104 p.

ALMEIDA, A.S. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poli(l-lactídeo) e nanopartículas de argila sódica, argilas organofílicas e óxidos de sílica**. 2010. 132 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

ÁVILA A.F.; CARVALHO, M.G.; VALLADÃO, A.D. Utilização de nanofolhas de grafeno para melhoria do desempenho mecânico e da estabilidade térmica de compósitos fibrosos. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, VI, 2010, Campina Grande, **Anais...** Campina Grande, PB, Brasil: CONEM, 06, 2010. p. 1-9.

BAGCHI, A; NOMURA, S. On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 11-12, p. 1703-1712, 2006.

BONALUME, B.C.F.; LEBRÃO, G.W.; ROSSI, J.L. Functionalized carbon nanotubes for nanocomposites. In: International Conference on Composite Structures – ICCM, 16, 2011, Porto, **Anais...** Porto, Portugal: ICCM, 2011. p. 1-4.

BORTZ, D.R.; HERAS, E.G.; IGNACIO, M.G. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. **Macromolecules**, University of Minnesota, US, v. 45, n. 1, p. 238-245, 2012.

BOTELHO, E.C.; EDWARDS E.R. Obtenção, purificação e funcionalização de nanotubos de carbono visando à produção de compósitos para aplicações estruturais, In: GRAEFF, C. (Org.). Nanotecnologia: ciência e tecnologia. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. p. 9-52.

CADIOLI, L.; SALLA, L. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 1, n.1, p. 98-105, 2006. Disponível em: <<http://www.sare.anhanguera.com/index.php/rcext/article/view/393/393>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817 p.

CHAWLA, K.K. Composite materials: science and engineering. 3. ed. New York, US: Springer, 2012. 542 p.

CHUNG, D.D.L. Composite materials: science and applications. 2. ed. London, UK: Springer-Verlag, 2010. 371 p.

COELHO, P. H. S. L. **Estudos do limiar de percolação elétrica de nanocompósitos poliméricos híbridos de pmma com nanotubos de carbono e negro de fumo**. 2014. 77 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2014.

DOMUN, N.; PATON, K.R.; HADAVINIA, H.; SAINSBURY, T.; ZHANG, T.; MOHAMUD, H. Enhancement of fracture toughness of epoxy nanocomposites by combining nanotubes and nanosheets as fillers. **Materials**, Basel, Switzerland, v. 10, n. 10, p. 1179, 2017.

ESTEVES, A.C.C.; TIMMONS, A.B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

GENG, S.; WANG, P.; DING, T. Impedance characteristics and electrical modelling of multi-walled carbon nanotube/silicone rubber composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 1, p. 36-40, 2011.

GOJNY, F.H.; MALTE, H.G.W.; FIEDLER, B.; KINLOCH, I.A.; WOLFGANG, B.; WINDLE, A.H.; SCHULTE, K. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2036-2045, 2006.

HADAVINIA, H.; DOMUN, N.; ZHANG, T.; SAINSBURY, T.; LIAGHAT, G.H.; VAHID, S. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status. **Nanoscale**, 2015. The Royal Society of Chemistry, UK, p. 10294-10329, 2015.

HEYROVSKA, R. Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon, 2008. Disponível em <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0804/0804.4086.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

HUNTSMAN. Guia de seleção - Ferramentaria, Modelação & Compósitos, 2012. Disponível em <https://www.huntsman.com/advanced_materials/Media%20Library/global/files/SA%20Tooling%20Selector%20Guide.pdf>. Acesso em: 10 ago. 2018.

JEON, I.Y.; BAEK, J.B. Nanocomposites Derived from Polymers and Inorganic Nanoparticles. **Materials**, 2010, n. 3, p. 3654-3674, 2010.

JESUS, K.A.; FREIRE, E.; GUIMARÃES, M.J.O.C. Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. Disponível em <<http://www.abq.org.br/rqi/2012/737/RQI-737-pagina14-Grafeno-Aplicacoes-e-Tendencias-Tecnologicas.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

KOPELIOVICH, D. Homogenization, 2013. Disponível em: <<http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=homogenization>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

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

KUSMARTSEV, F.V.; WU, W.M.; PIERPOINT, M.P.; YUNG, K.C. Application of graphene within optoelectronic devices and transistors. In: Progress in optical science and photonics. **Applied spectroscopy and the science of nanomaterials**, 2015. Springer, Singapore, v. 2, p. 199-221.

LAMPMAN, S. Characterization and failure analysis of plastics: fracture and fractography. 1. ed. Ohio, USA: ASM International, 2003. p. 404-416.

LEITE, V.R. Estado da arte dos materiais compósitos na indústria aeronáutica. **Ciências Exatas**, Taubaté, v. 20, n. 2, p. 16-17, 2014.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L.C. Compósitos estruturais: Ciência e tecnologia. 1. ed., Edgard Blücher. São Paulo. 2006.

LIAO, Y-H.; MARIETTA-TONDIN, O.; LIANG, Z.; ZHANG, C.; WANG, B. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 385, n. 1-2, p. 175-181, 2004.

MARTIN, C.A.; SANDLER, J.; SHAFFER, M.; SCHWARZ, M.K.; BAUHOFER, W.; KARL, S.; WINDLE, A. Formation of percolating networks in multi-wall carbon nanotube epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 15, p. 2309-2316, 2004.

MARTINS, S.A.; REIS, J.M.L.; MATTOS, H.S.C. Estudo das propriedades mecânicas e elétricas do compósito epóxi / grafite. In: Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, VIII, 2014, Uberlândia, **Anais...** Uberlândia, MG, Brasil, 2014.

MUNHOZ, V.C. **Funcionalização não covalente de nanotubos de carbono e grafeno para aplicação em compósitos carbono/epóxi**. 2016. 99 p. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, 2016.

NANOCYL NC 7000 - Technical Data Sheet, 2016. Disponível em <<http://www.nanocyl.com/wp-content/uploads/2016/07/DM-TI-02-TDS-NC7000-V08.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

NARH, K.A.; JALLO, L.; RHEE, K.Y. The effect of carbon nanotube agglomeration on the thermal and mechanical properties of polyethylene oxide. **Polymer Composites**, v. 29, n. 7, p. 809-817, 2008.

NOGUEIRA, C.L. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de polipropileno reforçados com fibra de carbono**. 2004. 256 p. Dissertação (doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, São José dos Campos, 2004.

OPELT, C.V. **Tenacidade à fratura de sistemas epóxi nanoestruturados**. 2013. 161 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville, 2013

OPELT, C.V.; CONCEIÇÃO K.; COELHO, L.A.F. Tenacidade à fratura de resina epóxi dgeba com incorporação de copolímero em bloco (peo-ppo-peo) e grafeno. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 21, 2014, Cuiabá, **Anais...**Cuiabá, MT, Brasil: CBECIMAT, 21, 2014. p. 7684-7685.

PAGGI, R.A. **Sinterização seletiva a laser de compósitos com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis no setor aeroespacial**. 2008. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2008.

PEI, Q.X.; ZHANG, Y.W.; SHENOY, V.B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalize graphene. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 898-904, 2010.

PEREIRA, A. **Preparação e caracterização por espectroscopia de impedância de compósitos de policarbonato com nanotubos de carbono**. 2015. 65 p. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Universidade Federal do ABC – UFABC, Santo André, 2015.

RABELLO, L.M.; INAMASSU, R.Y.; BERNARDI, A.C.C. Sistema de medida de condutividade elétrica. **Circular Técnica**, n. 54, 1. ed., 2010. Embrapa Instrumentação, São Carlos, 2010. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/77124/1/CiT54-2010.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

REZENDE, M.C.; BOTELHO, E.C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, São Carlos, v. 10, n. 2, p. 4-10, 2000.

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

ROCHA, G.B.T.; PEREIRA, L.M.M.; FARIAS, L.D.P.; GANDUR, N.L.; FLORES, P.M.; OLIVEIRA, R.M.; SILVA, M.H.P. Análise fractográfica em MEV – fratura dúctil x fratura frágil. **Revista militar de ciência e tecnologia**, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, v. 33, n. 2, p. 85-87, 2016.

SANTOS, W.N.; CINTRA FILHO, J.S. O método do fio quente. **Cerâmica**, Brasil, v. 51, n. 320, p. 372-381, 2005.

SANTOS, W.N. O método de fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície. **Cerâmica**, Brasil, v. 48, n. 306, p. 86-91, 2002.

SHOKRIEH, M.; GHOREISHI, M.; ESMKHANI, M.; ZHAO, Z. Effects of graphene nanoplatelets and graphen nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites. **Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures**, Apr. 2014, v. 37, n. 10, p. 1116–1123, 2014.

SILVA, W.M. **Compósitos resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: caracterização dos materiais de partida e avaliação das condutividades elétrica e térmica**. 2009, 125 p. Dissertação (Mestrado) - Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, Belo Horizonte, 2009.

SILVA, D.D. **Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica**. 2011. 119 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, Joinville, 2011.

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

SMITH, R.M. Graphene 101 - An Inventors Guide To Making Graphene. Disponível em: <https://www.smashwords.com/extreader/read/304668/1/graphene-101-an-inventors-guide-to-making-graphene#theusesofgraphene>>. Acesso em: 10 ago. 2018.

SOCHER, R.; KRAUSE, R.; MÜLLER, M.T.; PÖTSCHKE, P. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. **Polymer**, v. 53, n. 2, p. 495-504, 2012.

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

STAUFFER, D.; AHARONY, A. Introduction to percolation theory. 2. ed. London, UK: Taylor and Francis, 1994. 192 p.

SUAVE, J. **Compósitos de Epóxi com Nanotubos de Carbono de Parede Simples Carboxilados: Influência da Adição de Solventes e das Condições de Sonificação do Processamento e nas Propriedades**. 2008. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Joinville, 2008.

VILAR, E.O.; VIEIRA SEGUNDO, J.E.D. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, América do Sul, v. 11, n. 2, p. 54-67, 2016.

VILICIT, F.; ALLEGRETTI, F. O início da era do grafeno. **Veja**, São Paulo, ed. 2342, n. 41, p. 112-113, 2013.

WANG, S.; ZHANG, S.; WANG, Y.; SUN, X.; SUN, K. Reduced graphene oxide/carbon nanotubes reinforced calcium phosphate cement. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13083-13088, 2017.

WANG, K.; CHEN L.; WU, J.; TOH, M.L.; HE, C.; YEE, A.F. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanics. **Macromolecules**, v. 38, n. 3, p. 788-800, 2005.

WETZEL, B.; ROSSO, P.; HAUPERT, F.; FRIEDRICH, K. Epoxy nanocomposites - Fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, n. 16, p. 2375-2398, 2006.

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