

# Capítulo 10



10.37423/200802332

## COMPÓSITO REFORÇADO COM FIBRA DE CARBONO E NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS COM AUXÍLIO DE MICROONDAS

*Guilherme Wolf Lebrão*

*INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA*

*Luiz Alberto Jermolovicus*

*INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA*

*Viviane Tavares de Moraes*

*INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA*

*Susana Marraccini Giampietri Lebrão*

*INSTITUTO MAUÁ DE TECNOLOGIA*

*Jesualdo Luis Rossi*

*INSTITUTO DE PESQUISAS NUCLEARES*



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

## 1. INTRODUÇÃO

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

Os NTC podem ser funcionalizados, isto é, sofrer uma alteração, em suas paredes ou pontas, por adição de um grupo funcional ou por encapsulamento, de forma que seu comportamento físico-químico possa ser alterado conferindo propriedades diferentes daquelas que o material sintetizado puro possui. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas e inorgânicas mudando seu comportamento de forma bem específica. Isto pode ser feito com adição de um grupo funcional à superfície, por ação das forças de Van der Waals ou por uma ligação covalente, daí o termo funcionalização. A funcionalização dos NTC é objeto de muita discussão na literatura sobre nanotubos (Sánchez, 2013). Isto porque, uma alteração bem planejada da estrutura química do NTC, e conseqüentemente das suas propriedades, abre as portas para a verdadeira nanotecnologia aplicada.

A incorporação dos NTC à resina é promovida pela afinidade do epóxi e do fenol formaldeído com os grupos amina e deve ser realizada com o auxílio de uma molécula de acoplamento como 3-APTÉS (3-amino-propil-tri-etoxi-silano) permitindo que o NTC fique ligado ao reticulado da resina por uma ligação covalente (Kathi, 2009). Isto é importante, pois uma mistura simples de NTC com o sistema de resina epóxi resultaria em um ancoramento mecânico dos NTC no reticulado, ou apenas na interação pela presença de forças de Van der Waals, que além de não serem muito ativas na superfície do NTC, não possuem a mesma energia que a ligação covalente nestas circunstâncias.

### 1.1. MATERIAIS E MÉTODOS

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

Na oxidação via micro-ondas, 0,25 g de NTC foram dispersos em 5 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> 3:1 (v/v). Colocados em um forno de micro-ondas tipo Microwave Labstation, modelo Milestone ML 1200 Mega em vaso de 100 mL de politetrafluoretileno, as amostras foram irradiadas com tempo de 20 minutos, a potência de 150

W. Todas as amostras foram resfriadas por 30 minutos ao ar, na sequência a solução após a oxidação, foi centrifugada e lavada com 10 mL de solução de água/acetona 1:1 (v/v), para a retirada da solução acida e seca em mufla por 9 horas a 80 °C.

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

Para os ensaios foram produzidas duas placas com 6 camadas de tecido de fibra de carbono da marca Zoltec, Panex 35, em tela 0/90<sup>2</sup>, com 0,35 mm de espessura em cada camada, com a resina Araldite LY 5052 e iniciador Aradur 5052, por laminação manual. Após a laminação colocou-se uma camada de tecido de polimamida revestido com tetrafluor-etileno (peel ply), para retirar o excesso de resina, e colocadas entre duas placas de vidro com 10 kg de peso sobre elas para manter a planicidade das placas. Optou-se por este procedimento pois ele permite produzir placas com espessura constante, planas, com baixo teor de defeitos (para o experimento de comparação) e simplifica o processo, uma vez que a adição de NTC, aumenta a viscosidade da resina e necessita de ultrassonificação depois de adicionado o endurecedor.

Na preparação das placas de fibra de carbono com matriz de nanocompósitos utilizou-se resina conforme fornecida pelo fabricante, na outra placa a resina utilizada foi prepara com 0,2 e 0,5 % de NTC em massa. Os corpos de prova foram cortados como serra de disco diamantada e ensaiados para o limite de resistência a tração, ASTM D3039M-08, limite de resistência a flexão, ASTM D790, e impacto, ASTM D6110-08.

## 1.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os NTC, oxidados e funcionalizados, foram avaliados por análise de espectrometria de infravermelho (EIV) para confirmação da oxidação, conforme mostra a Figura 1.

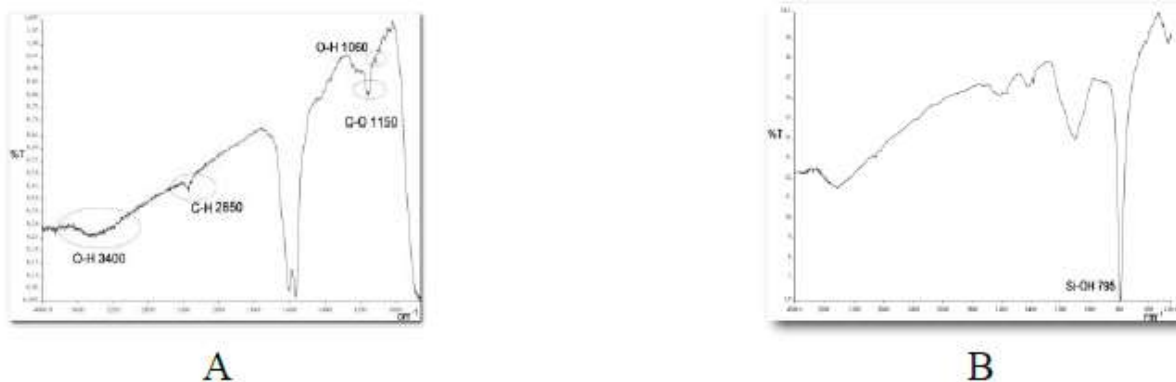


Figura 1 - Espectro de EIV da amostra de NTC oxidada (A) caracterizado pela presença do pico em 1060  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à ligação do tipo O-H e funcionalizada (B), caracterizado pela presença do pico Si-OH (795  $\text{cm}^{-1}$ ).

A resina in natura e aquela com adição de 0,5% de NTC funcionalizado, foram avaliados por calorimetria diferencial exploratória DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry. O ensaio apresentou um aumento da temperatura de transição vítrea (TV) de 100  $^{\circ}\text{C}$ , da resina para 102  $^{\circ}\text{C}$  do nanocompósito, o que não é um aumento representativo, mas como todos os ensaios feitos apresentaram alteração, isto pode ser um indicativo de uma possível interação das nanopartículas com a resina. Segundo Opelt (2013) quando as partículas têm dimensões nanométricas, estão dispersas e há interação com a matriz forma-se uma interfase que percola as moléculas diminuindo a movimentação molecular e aumentando assim a temperatura de transição vítrea.

Os resultados dos ensaios de tração e impacto estão apresentados na Figura 2.



Figura 2 – (A) Limite de resistência à tração; (B) Resistência ao impacto.

Na Fig. 4A pode-se observar, com intervalo de confiança de 95 %, os resultados dos ensaios de limite de resistência à tração ( $\sigma$ ), onde há uma melhora de 26% nos valores de resistência do compósito com (RNT\_F05) em relação

ao sem NTC (RNT\_F0). Na resistência ao impacto, Fig. 4B, observa-se um aumento da energia absorvida de 37% para o compósito fibra de carbono com a matriz com NTC funcionalizado (RNT\_FC05) em comparação a in natura (RNT\_FC0).

## CONCLUSÃO

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

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

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

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

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

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

## REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

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

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

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