#### COMPÓSITOS RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS: Caracterização dos Materiais de Partida e Avaliação das Condutividades Elétrica e Térmica

#### Wellington Marcos da Silva Abril/2009

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre.

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais

## COMPÓSITOS RESINA EPÓXI/NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS:

## Caracterização dos Materiais de Partida e Avaliação das Condutividades Elétrica e Térmica

#### WELLINGTON MARCOS DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Ciências e Tecnologia dos Materiais Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Clascídia Aparecida Furtado (CDTN/CNEN)

Belo Horizonte/MG Abril - 2009



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais

presente dissertação de mestrado, intitulada "Compositos resina A epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas: caracterização dos materiais de partida e avaliação das condutividades elétrica e térmica", de autoria de WELLINGTON MARCOS DA SILVA, foi defendida e aprovada em 13 de abril de 2009, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 13 de abril de 2009.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Clascidia Aparecida Furtado **CDTN** - Orientadora

Cláudio Pardini

CTA

José Marcos Andrade Figueiredo Prof.D UFMG

uiz Oliveira Faria Prof. Dr

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN – Seção de Pós-Graduação - SECPOS Av. Presidente Antônio Carlos, 6627- Cidade Universitária, Pampulha - Caixa Postal 941 - CEP 30161-970 – BH/MG Home page: www.cdtn.br - E-mail: pgcdtn@cdtn.br - Fone/fax: (031) 3069-3356

À minha esposa Annete, alicerce desta grande conquista.

## Agradecimentos

Agradeço ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, através do programa de Pós-Graduação pela oportunidade de elaboração deste trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Clascídia Aparecida Furtado pela orientação, profissionalismo, dedicação, oportunidade e confiança;

À Dr<sup>a</sup>. Adelina Pinheiro que colaborou ativamente na realização deste trabalho;

Aos colegas do Laboratório de Química de Nanoestruturas pelas discussões nos encontros de grupo;

Aos professores e funcionários do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais em especial ao Professor Dr. José Domingos Ardisson pelo apoio, à Roseli, Cerisa e ao Fulgêncio pela paciência e atenção;

Órgãos de fomento: CNEN pela bolsa de estudos, a Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de carbono, ao Instituto Milênio de Nanotecnologia, a Agência Espacial Brasileira, ao CNPq e a FAPEMIG pelos recursos financeiros fornecidos ao projeto;

Ao Dr. José Marcos Andrade Figueiredo do laboratório de Termohidrodinâmica do Departamento de Física/UFMG que colaborou na caracterização e interpretação dos dados de condutividade elétrica;

Aos colegas do Laboratório de Medição e Propriedades Termofísicas, em especial a Dr<sup>a</sup>. Denise Mercês Camarano e ao Dr. Pablo Andrade Grossi pelas medidas e tratamento dos dados de condutividade térmica;

Ao Dr. Ricardo Alberto Neto Ferreira por ter colaborado no ensaio de massa específica;

Ao Dr. Odair Miranda por ter projetado o molde utilizado para confeccionar os corpos de prova;

Ao Laboratório de Microanálises do consórcio UFMG/CDTN/CNEN em especial a Ana Maria e ao Luís Garcia;

Ao Daniel Andrada e ao Eduardo Henrique pelo apoio nas análises de FTIR;

À minha esposa pelo carinho, apoio, compreensão e incentivo;

À minha mãe e meu irmão, ao meu sogro e sogra pelo apoio e incentivo.

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

Albert Einstein

## Resumo

Investigamos neste trabalho as propriedades elétricas e térmicas de 1) compósitos resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiplas concêntricas (MWNT) manufaturados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de MWNT dispersos aleatoriamente na resina; 2) de compósitos resina/buckypaper; 3) de buckypaper (tecido de MWNT). Inicialmente, utilizamos as técnicas de termogravimetria, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, microanálise por espectroscopia de energia dispersiva, fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e varredura para realizar uma ampla caracterização dos materiais de partida, visando avaliar sua morfologia, pureza, composição e estrutura química, no sentido de otimizar as propriedades da resina reticulada e, consequentemente, a dos sistemas compósitos. Através da técnica de <sup>1</sup>H-RMN foi possível determinar alguns parâmetros importantes, como a massa molar média e o equivalente peso epóxi da resina (DGEBA) e, a partir daí, elaborar e testar sistemas com a relação resina/agente de cura com Phr 10, 15, 20 e 53,2. Por termogravimetria, verificamos que a relação resina/agente de cura com Phr 10 foi a mais estável termicamente, sendo então esta relação estequiométrica utilizada na elaboração dos compósitos. Avaliamos que o efeito da adição de 10% em massa do solvente acetona na preparação da resina epóxi não altera suas propriedades e, com base neste experimento, adotamos duas rotas para manufatura dos compósitos. Na primeira, utilizamos 10% em massa do solvente acetona e, na segunda, os MWNT foram dispersos na matriz sem o uso do solvente. Entretanto, não observamos uma diferença significativa na dispersão dos feixes de tubos nos dois sistemas. A condutividade elétrica dos compósitos e dos buckypapers foi avaliada por espectroscopia de impedância e a condutividade térmica pelo método de flash laser. Somente os *buckypapers* apresentaram valores elevados para condutividade elétrica (10<sup>3</sup>) S.m<sup>-1</sup>). Os sistemas compósitos mostraram valores da ordem de 10<sup>-3</sup> S.m<sup>-1</sup>, porém pouco diferentes do valor da resina reticulada. Para a condutividade térmica, os valores para os sistemas compósitos se mostraram abaixo do valor determinado para a resina reticulada.

**Palavras-Chave:** resina epóxi, nanotubos de carbono, compósitos, condutividade elétrica, condutividade térmica, espectroscopia de impedância, método flash laser, nanotecnologia, nanociência.

## Abstract

In this study we investigate the electrical and thermal properties of 1) composite materials fabricated with 0,1, 0,5 and 1 wt% of concentric multi-wall carbon nanotubes/epoxy resin (MWNT) dispersed randomly in the resin; 2) MWNT buckypaper/resin composite and neat MWNT buckypaper. Initially, we use the techniques of materials; 3) thermogravimetry, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, energy dispersive spectroscopy, x-ray fluorescence, scanning and transmission electron microscopy for a broadening characterization of the starting materials, to evaluate its morphology, purity, chemical composition and structure, in order to optimize the properties of crosslinked resin and, consequently, of the composite systems. Important parameters such as the average molecular mass and the equivalent weight of epoxy resin (DGEBA) were determined by <sup>1</sup>H-NMR analysis and, after that, resin/curing agent relations with Phr 10, 15, 20 and 53,2 were elaborated and investigated by thermogravimetry, the resin/curing agent relation with Phr 10 showed to be the most thermally stable. This stoichiometric relation was used to elaborate the composites. We have evaluated that the effect of adding 10 wt% of the solvent acetone to the epoxy resin preparation does not alter its properties so we have adopted two routes to fabricate the composites. In the first route we used 10 wt% of acetone and, in the second the MWNT were dispersed in the matrix without using the solvent. However, no significant difference was observed for the dispersion of the bundle tubes in both systems. The electrical conductivity of the composites and *buckypapers* was evaluated by impendance spectroscopy and the thermal conductivity by the flash laser flash method. Only the buckypapers presented high values for electrical conductivity (10<sup>3</sup> S.m<sup>-1</sup>). The composite systems presented values of 10<sup>-3</sup> S.m<sup>-1</sup>, only a bit different from the value of the crosslinked resin. For thermal conductivity, the values for the composite systems were below the determined value for the crosslinked resin.

**Keywords:** *epoxy resin, carbon nanotubes, composites, electrical conductivity, thermal conductivity, impendance spectroscopy, flash laser method, nanotechnology, nanoscience.* 

# Sumário

Listas de Figuras	xii
Lista de Tabelas	XV
1 - Introdução	16
2 - Revisão Bibliográfica	19
2.1 – A Matriz - Resina Epóxi	19
2.1.1 – Aspectos Gerais	19
2.1.2 - Agentes de Cura ou Endurecedores	
2.1.3 – Reações de Cura	
2.1.4 - Obtenção do Equivalente Peso Epóxi a partir do espectro de <sup>1</sup> H-RMN	
2.1.5 - Relação Estequiométrica Entre a Resina Epóxi e o Agente de Cura	
2.2 – O Reforço - Nanotubos de Carbono	24
2.2.1 - Histórico	24
2.2.2 – Propriedades Estruturais	
2.2.3 - Propriedades eletrônicas	
2.2.4 - Dispersão de Fônons	
2.2.5 - Condutividade Elétrica	
2.2.6 - Condutividade Térmica	
2.3 – Compósitos	
2.3.1 - Condutividade Elétrica e Térmica nos Compósitos Resina Epóxi/Nanotubos de carbono	
2.4 – Espectroscopia de Impedância	
2.4.1 – A Técnica	
2.5 – Método Flash Laser	
2.6 – Massa Específica	
2.6.1 – Método de Penetração/Imersão por Xylol	49
2.6.2 – Método Geométrico	49
3 - Experimental	51
3.1 – Materiais de Partida	51
3.2 – Metodologias de Preparo	52
3.2.1 – Sistema Epóxi	52
3.2.1.1 – Sistema Epóxi Sem a Adição de Acetona	52
3.2.1.2 – Sistema Epóxi Com a Adição de Acetona	52
3.2.2 – Compósitos Resina Epóxi/MWNT	53
3.2.2.1 – Obtenção dos Compósitos por Dispersão usando Agitação Mecânica	54
3.2.2.2 – Obtenção dos Compósitos por Dispersão Usando a Ponta Sonificadora	54
3.2.3 – Buckypaper	55
3.2.4 – Compósitos Resina Epóxi/Buckypaper	56

3.2.5 – Procedimento de Cura	
3.2.6 – Moldagem dos Corpos de Prova	
3.3 – Técnicas de Caracterização	
3.3.1 – Análise Termogravimétrica	
3.3.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (F	TIR) 58
3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	
3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	
3.3.5 – Espectroscopia Raman	
3.3.6 - Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	
3.3.7 - Microanálise por Fluorescência de raios X (EDX)	
3.3.8 - Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	
3.3.9 – Espectroscopia de Impedância	
3.3.10 – Flash Laser	
3.3.11 – Microscopia Óptica	
A Desultadas a Discussãos	()
4 - Resultados e Discussoes	
$4.1^{\circ}$ = CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE LARTIDA $4.1^{\circ}$ = Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT)	
4.1.2 – Nanolados de Cardono de Laredes Maniplas (MWN1)	
4.1.2.1 - Analise Termogravimentea	
4.1.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varicular	
4.1.2.4 - Espectroscopia Raman	
4.1.2.5 - Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva	
4.1.2.6 - Microanálise por Fluorescência de raios X	
4.1.3 – Resina Epóxi MY 750 e Agente de Cura HT 972	
4.1.3.1 - Análise Termogravimétrica	66
4.1.3.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial	
4.1.3.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	69
4.1.3.4 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear	
4.1.4 – Sistema Epóxi	
4.1.4.1 - Determinação do Equivalente Peso Epóxi da Resina Epóxi Araldite MY 750	
4.1.4.2 - Relação Estequiométrica para Resina Epóxi/Agente de Cura	75
4.1.4.3 – Análise Termogravimétrica	75
4.1.4.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial	77
4.1.4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura	
4.1.5 – Efeito da Adição de 10% em massa de Acetona à Resina Epóxi	
4.1.5.1 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	
4.1.5.2 - Análise termogravimétrica	80
4.1.5.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	83
4.2 – Caracterização dos Compósitos	
4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura	

4.2.2 – Determinação da Massa Específica	86
4.2.3 – Determinação do Calor Específico	86
4.2.3.1 – Calor Específico para o Sistema Epóxi	86
4.2.3.2 - Calor Específico para os Compósitos Contendo 0,1 e 1% em Massa de <i>MWNT</i> Manufaturados com 1 em Massa Acetona.	0% 87
4.2.3.3 - Calor Específico para os Compósitos Contendo 0,1, 0,5 e 1% em Massa de <i>MWNT</i> Manufaturados se Acetona.	em 88
4.2.3.4 - Calor Específico para os Compósitos Resina/Buckypapers contendo 2 e 4% em Massa de MWNT	90
4.2.4 – Condutividade Elétrica	91
4.2.5 – Condutividade Térmica	95
5 - Conclusões	99
6 – Trabalhos	.101
6.1 - Propostas para Trabalhos Futuros	101
6.2 – Produção Científica	101
Referências	.103
Apêndices	.110
Apêndice A - Incertezas de medições dos métodos de penetração/imersão em Xylol e geométrico	110
Apêndice B – Gráficos de Impedância e Ângulos de Fase Ajustados a partir de um Modelo Teórico	117

# Listas de Figuras

FIGURA 1 – Reação de epoxidação	19
FIGURA 2 – Estrutura química da molécula do agente de cura 4,4-diamino difenil metano.	21
FIGURA 3 – Reação de reticulação entre o grupo epóxi e uma amina primária	21
FIGURA 4 – a) Unidade repetitiva com ( $\overline{Mn}$ ) = 284 e b) Monômero com ( $\overline{Mn}$ ) = 340	23
FIGURA 5 – Reação de epoxidação quando $n = 0,5$	24
FIGURA 6 – Geometria das moléculas de fulereno a) C <sub>60</sub> e b) C <sub>70</sub>	25
FIGURA 7 – Esquerda) Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de múltiplas can a) 5 folhas de grafite b) 2 folhas de grafite c) 7 folhas de grafite; Direita) imagem ilustrativa pa MWNT.	nadas. ra um 25
FIGURA 8 - a) Ilustração de como os nanotubos são formados a partir de uma folha de grafeno; b) SWN metade da molécula de um fulereno em suas extremidades	Г сот 26
FIGURA 9 – Esquerda) Ilustração da formação de um <i>SWNT</i> a partir do enrolamento da folha de grafe direção do vetor quiral ( $C_h$ ); Direita) Estruturas para um <i>SWNT</i> com a metade da molécula de um fui em suas extremidades a) $\theta = 30^{\circ} Armchair (5,5)$ , b) $\theta = 0^{\circ} Zig$ -zag (9,0), c) $0 < \theta < 30^{\circ}$ quiral (10,5)	no na lereno 27
FIGURA 10 – a) Estrutura cristalográfica do grafite; b) Zona de Brillouin do grafite; c) Dispersão das bar (vermelho) e σ (preto) para as direções de alta simetria do grafite	ıdas π 28
FIGURA 11 – Esquerda) Relação de dispersão de energia para o grafeno na zona de Brillouin obtida método <i>Tight binding</i> ; Direita) Energia de Fermi (E <sub>F</sub> ) nos seis pontos do vértice do hexágono da zo Brillouin do grafeno.	a pelo ona de 28
FIGURA 12 – Relação de dispersão de energia para os nanotubos metálicos (5,5) e (9,0) e semicor (10,0)	1dutor 29
FIGURA 13 - Resumo das propriedades condutoras para o SWNT	30
FIGURA 14 – a) Dispersão de fônons para o grafeno utilizando o modelo de constante de forças; b) Relaç dispersão de fônons para um nanotubo <i>armchair</i> (10,10) com 72 curvas distintas.	;ão de 30
FIGURA 15 – Esquerda) Nano-manipulador: sistema para medir as propriedades elétricas de um <i>M</i> individual direita) Imagem de um <i>MWNT</i> fixado nos dois eletrodos	<i>1WNT</i> 32
FIGURA 16 – A curva I-V característica para um <i>MWNT</i> isolado.	33
Figura 17 – Condutividade térmica dependente da temperatura T abaixo de 400 K para um SWNT (10,10).	34
FIGURA 18 – a) Imagem SEM do equipamento para medir a condutividade térmica de MWNT isolad Condutividade térmica em função da temperatura para o MWNT isolado	do; b) 35
FIGURA 19 – Desenho esquemático da rede de percolação de fibras em uma matriz.	36
FIGURA 20 – Condutividade térmica para compósitos resina epóxi/SWNT.	37
FIGURA 21 – Condutividade elétrica a 1 Hz dos compósitos em função da concentração de nanotubo	38
FIGURA 22 – Condutividade térmica de materiais compósitos em função da concentração de nanotubos	38

FIGURA 23 – Condutividade elétrica dos compósitos em função da % em volume
FIGURA 24 – Condutividade térmica em função da % em massa40
FIGURA 25 – Condutividade térmica dos buckypapers e dos compósitos com diferentes direções de alinhamento
FIGURA 26 – Análise vetorial: a) em função das coordenadas X e Y; b) em função de θ; c) em termos de coordenadas real (I') e imaginária (I'')
FIGURA 27 – Perfil de temperatura na face oposta da amostra adimensionalizado e normalizado em relação à $\Delta T_M e t_{1/2}$
FIGURA 28 – Resina epóxi após moldagem e cura53
FIGURA 29 – Compósitos resina epóxi/MWNT após moldagem e cura55
FIGURA 30 – <i>Buckypaper</i> de <i>MWNT</i> após a remoção da membrana
FIGURA 31 – Esquerda) Molde em aço com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura; Direita) molde prensado. 57
FIGURA 32 – a) Amostras de resina reticulada e compósitos; b) Dispositivo para contato com as amostras de resina reticulada e compósitos; c) Dispositivos com os <i>buckypapers</i>
FIGURA 33 - Curvas TG/DTG dos <i>MWNT</i> em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C/min
FIGURA 34 - Imagens MEV para uma amostra bruta de <i>MWNT</i> obtidas nas ampliações (a) 5.000x; (b) 10.000x e (c) 20.000x
FIGURA 35 – Imagens MET para a amostra bruta de <i>MWNT</i> 64
FIGURA 36 – Espectro Raman para a amostra de <i>MWNT</i>
FIGURA 37 – Microanálise para os <i>MWNT</i>
FIGURA 38 - Curvas TG/DTG para a resina epóxi MY 750 em atmosfera de: a) ar sintético b) nitrogênio 67
FIGURA 39 - Curvas TG/DTG para o agente de cura HT 972 em atmosfera de: a) ar sintético b) nitrogênio 68
FIGURA 40 - Curvas DSC para a) resina epóxi MY 750; b) agente de cura HT 972
FIGURA 41 – Espectro no FTIR para a resina epóxi Araldite MY 750 (850 a 4000 cm <sup>-1</sup> )
FIGURA 42 - – Espectro no FTIR para o agente de cura HT 972 (400 a 4000 cm <sup>-1</sup> )
FIGURA 43 - Espectro <sup>1</sup> H-RMN para o agente de cura HT 97271
FIGURA 44 - Espectro <sup>13</sup> C-RMN para o agente de cura HT 97271
FIGURA 45 - Espectro de <sup>13</sup> C-RMN para a resina epóxi MY 750
FIGURA 46 – Esquerda) Espectro <sup>1</sup> H-RMN para a resina epóxi MY 750; Direita) Ampliação da região do espectro em 4.1 ppm

FIGURA 47 - Curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético para a resina epóxi após o procedimento de FIGURA 48 - Curvas TG/DTG para a resina epóxi após o procedimento de cura em atmosfera de nitrogênio...77 FIGURA 51 – Espectro no infravermelho para a resina epóxi MY 750 pura (DGEBA), para acetona, e para a resina epóxi MY 750 (DGEBA) processada com 10% em massa de acetona com tempo de extração de 24, FIGURA 52 - Curvas TG (a) e DTG (b) para a resina epóxi reticulada (Phr 10 - pura) e para a resina processada FIGURA 53 - Curvas DSC para: a) sistema epóxi puro com Phr 10 e com 10% em massa de acetona para o FIGURA 54 - Imagens MEV para as amostras de resina epóxi sem acetona (a) e com tempo de extração de FIGURA 55 - Imagens MEV para os compósitos processados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de MWNT, FIGURA 56 – Imagens MEV para os buckypapers (superior) processados com 20 mg (a, b, c) de MWNT; (centro) processados com 40 mg (d, e, f) de MWNT; (inferior) compósito resina epóxi/buckypaper FIGURA 58 - Curvas DSC para o calor específico: a) compósito com 0,1% em massa de MWNT; b) compósito FIGURA 59 - Curva DSC para o calor específico do compósito com 0,1% em massa de MWNT manufaturado FIGURA 60 - Curva DSC para o calor específico do compósito com 0,5% em massa de MWNT manufaturado FIGURA 61 - Curva DSC para o calor específico do compósito com 1% em massa de MWNT manufaturado sem FIGURA 62 - Curvas DSC para o calor específico dos compósitos resina/bukypapers: a) com 2% em massa de FIGURA 63 – Circuito equivalente para o sistema epóxi puro, para os compósitos contendo 0.1 e 1% em massa FIGURA 64 - Circuito equivalente para o compósito contendo 0,5% em massa de MWNT e para o compósito FIGURA 65 - Circuito equivalente para o buckypaper manufaturado com 40mg/l de MWNT A-3 e A-4............92 FIGURA 66 – Microscopia óptica para o sistema epóxi processado com acetona: a) 0,1% MWNT; b) 0,5% MWNT; c) 1,0% MWNT, e processado sem acetona: d) 0,1% MWNT; e) 0,5% MWNT; f) 1,0% MWNT....97

# Lista de Tabelas

TABELA 1 – Resistividade elétrica para os compósitos
TABELA 2 – Resistividade elétrica para os buckypapers dispersos aleatoriamente e alinhados por campo magnético
TABELA 3 – Propriedades físicas do agente de cura HT 972    52
TABELA 4 – Composição química dos <i>MWNT</i>
TABELA 5 - Propriedades da resina epóxi MY 75074
TABELA 6 – Relações estequiométricas entre a resina epóxi (DGEBA) e o agente de cura (DDM)75
TABELA 7 – Perdas de massa e temperaturas de decomposição em atmosfera de ar para a resina epóxi         reticulada com Phr 10, 15, 20 e 53,2
TABELA 8 – Perda em massa e transição vítrea para o sistema epóxi puro com Phr 10 e para os sistemas processados com 10% em massa de acetona com tempo de extração de 24, 30, 42, 72 e 168 horas
TABELA 9 – Propriedades elétricas para a resina reticulada, compósitos e <i>buckypaper</i> 93
TABELA 10 – Calor específico, difusividade e condutividade térmica com índice de confiança de 95% para aresina reticulada com Phr 10 e para os compósitos processados com e sem acetona.96

# 1 - Introdução

Este trabalho aborda o estudo de materiais compósitos manufaturados a partir de resina epóxi e nanotubos de carbono (NTC), na forma dispersa ou como *buckypaper* com propriedades condutoras elétricas e térmicas otimizadas. Realizou-se inicialmente a caracterização dos materiais de partida, visando conhecer sua pureza, morfologia e estrutura química. Além disso, determinou-se o equivalente peso epóxi (*EEW*) da resina epóxi MY 750 (DGEBA - diglicidil éter de bisfenol A), parâmetro importante para avaliar a melhor relação estequiométrica do sistema epóxi (resina/agente de cura). Em seguida, avaliou-se a estabilidade térmica e as condutividades elétrica e térmica dos vários sistemas compósitos, em função da concentração em massa de NTC e da presença ou não de solvente na dispersão dos NTC na resina epóxi.

A manufatura de materiais compósitos de alto desempenho é uma necessidade crescente em diversos setores industriais, onde o objetivo é obter ganhos em propriedades, redução de peso e custo, em relação às tecnologias atuais. Na indústria aeronáutica, por exemplo, a substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais, permite uma redução em massa de 20 a 30%, além de 25% na redução do custo final, na obtenção das peças (RESENDE, M. C. 2000). Esses valores referem-se aos compósitos tradicionais (constituídos de partículas ou fibras com dimensões micrométricas). Para os nanocompósitos (constituídos de partículas com dimensões nanométricas) ganhos ainda maiores são esperados.

A transição na elaboração de compósitos produzidos com micropartículas para os compósitos produzidos com nanopartículas teve início na década de 80 com a descoberta dos microscópios de resolução atômica. Já no contexto da elaboração dos nanocompósitos, um marco histórico se deu a partir da descoberta dos nanotubos de carbono (IIJIMA, 1991). Esses são estruturas cilíndricas formadas por átomos de carbono e podem ser de paredes múltiplas concêntricas ou de parede única. Os de paredes múltiplas (do inglês *multi-walled nanotubes – MWNT*) são comparados a diversas folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica. O diâmetro externo dos tubos costuma variar entre 10 e 50 nm e o espaçamento entre as camadas é de 0,34 nm. Já os nanotubos de parede única (do inglês *single-walled carbon nanotubes - SWNT*) consistem basicamente em uma folha de grafeno enrolada e possuem em suas extremidades a metade da molécula de um fulereno. Dependendo do ângulo  $\theta$  em que a folha é enrolada, formam-se nanotubos com as simetrias *armchair* ( $\theta$ =30°), *zig-zag* ( $\theta$ =0°) e quiral (0</ $\theta$ <30°) (DRESSELHAUS, M. S. et al, 1995). Ambos *MWNT* e *SWNT* podem ser organizados em feixes devido às interações de van der Waals entre os tubos

(somente os SWNT podem apresentar características metálicas ou de semicondutores) sendo ótimos condutores térmicos e elétricos. O transporte eletrônico nos nanotubos metálicos ocorre de forma balística, ou seja, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do tubo sem aquecimento. Para um tubo perfeito, a densidade de corrente é 1000 vezes maior que a dos metais como a prata e o cobre  $(\sim 10^9 \text{ A/cm}^2)$  e dados teóricos indicam que o SWNT isolado apresenta condutividade térmica entre 1750 e 5800 W/m.K (TERRONES, M. 2004). Além disso, possuem extrema resistência a tração (~ 30 vezes mais que a fibra de carbono) e podem ser torcidos ou dobrados sem que haja o rompimento (módulo elástico ~ 1 TPa). Diferentemente da fibra de carbono, os nanotubos retornam ao estado inicial quando o esforço é removido. Por apresentarem propriedades tão singulares, além de uma alta razão de aspecto, os nanotubos de carbono são considerados os nanomateriais mais promissores para a fabricação de compósitos de alto desempenho para setores industriais estratégicos, como por exemplo, para dissipação de calor e carga eletrostática. O baixo limite de percolação dos tubos em uma matriz polimérica favorece ganhos de ordens de grandeza em propriedades condutoras (até 10 ordens de grandeza em condução elétrica) com a introdução de quantidades mínimas de nanotubos (~ 0.05 m/m (%)), permitido inclusive a manutenção de propriedades interessantes da matriz (MOISALA, A. et al, 2006). 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 toxidade faz com que este material seja padrão em qualquer aplicação estrutural de alta tecnologia onde força, rigidez, leveza e durabilidade são desejáveis (WANG, Z. et al, 2004). 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, Y-H. et al, 2004).

Dentro deste contexto, a motivação para este estudo provém da necessidade de se obter ganhos significativos nos valores de condutividade elétrica e térmica de compósitos resina epóxi/*MWNT*, para que posteriormente sejam avaliados, no âmbito do Programa Uniespaço da Agência Espacial Brasileira, no desenvolvimento de protótipos de caixas leves, para a aplicações como invólucros estruturais para instrumentos embarcados em satélites e veículos lançadores (baterias, computadores de bordo e placas de telemetria), além dos elementos de ligação com as demais estruturais mais leves, porém com equivalência em condutividades térmica e elétrica, no desenvolvimento de tais caixas.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo:

- Avaliar a melhor relação estequiométrica resina/agente de cura;
- Otimizar o procedimento de cura do sistema epóxi e dos compósitos resina epóxi/MWNT e resina epóxi/buckypaper;
- S Investigar algumas rotas de dispersão dos *MWNT* na resina epóxi;
- Determinar as condutividades elétrica e térmica dos sistemas resina epóxi/MWNT preparados em função da concentração dos MWNT.

Inicialmente, apresentamos no capítulo 2 deste documento uma breve revisão bibliográfica que aborda temas como aspectos estruturais, estrutura eletrônica, dispersão de fônons e condutividade elétrica e térmica dos NTC. No capítulo 3, são apresentados os detalhes experimentais e as técnicas para caracterização dos materiais de partida, *buckypapers* e compósitos. No capítulo 4, são apresentados os resultados e as suas interpretações. Nos capítulos 5 e 6, são apresentadas, respectivamente, algumas conclusões e propostas de trabalhos futuros. Finalmente, são incluídos 2 Apêndices, onde o primeiro (Apêndice A) descreve os cálculos para massa específica pelo método de penetração/imersão em Xylol, método geométrico e incertezas de medições e o segundo e último (Apêndice B) apresenta os gráficos com os devidos ajustes das curvas para os módulos de impedância e ângulos de fase para os sistemas avaliados.

# 2 - Revisão Bibliográfica

#### 2.1 – A Matriz - Resina Epóxi

#### 2.1.1 – Aspectos Gerais

A primeira reação de epoxidação foi realizada em 1909 pelo químico russo Prileschajew, reagindo oleolefinas com ácido peróxi-benzoíco. Na Alemanha, em 1934, Schlack registrou a patente da fabricação de poliamidas de alta massa molar, que é o produto da reação de aminas com compostos epóxi contento mais que um grupo epóxi. Em 1938, dois pesquisadores, Pierre Castan e Sylvan Greenlee, descreveram a preparação das resinas epóxi à base de epicloridrina e Bisfenol A e, desde então, muitas resinas epoxídicas foram desenvolvidas (CLAYTON & YOSHIO, 1973).

De forma geral, as resinas epóxi possuem dois ou mais grupos epóxi, sendo que esses grupos podem sofrer reações de adição e polimerização. Aproximadamente 90% de toda resina epoxídica comercial são preparadas a partir da reação do bisfenol A (2,2-bis-4-hidroxifenil propano) com epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) (PARDINI, 1990). A FIG. 1 apresenta esta reação de epoxidação:



FIGURA 1 - Reação de epoxidação (CLAYTON & YOSHIO, 1973).

Dependendo do grau de polimerização n (n = 0,1,2,3...), as resinas epóxi podem ser sólidas (n>1) ou líquidas (n<1). Elas podem reagir com inúmeros agentes de cura através da abertura do anel do grupo epóxi, resultando nas resinas curadas (reticuladas). Através de ligações químicas cruzadas formadas à temperatura ambiente ou em altas temperaturas, dão origem a um polímero termorrígido que geralmente apresenta excelentes propriedades físicas e químicas.

As resinas epoxídicas são largamente utilizadas como matrizes poliméricas, pois apresentam excelentes propriedades mecânicas quando associada às fibras de reforço e algumas características singulares, como boa impregnação, estabilidade dimensional, baixa concentração de cura, bom comportamento térmico e resistência à abrasão (MARIA VERDELLI ROMÃO B. 2004). Além disso, possuem baixa concentração de carga livre, sendo bons isolantes elétricos (BARRAU, S. et al, 2003). A sua estrutura química aliada à baixa toxidade faz com que este material seja padrão em qualquer aplicação estrutural de alta tecnologia, onde força, rigidez, leveza e durabilidade são desejáveis (WANG Z., et al, 2004). Tais propriedades atraíram a atenção de vários segmentos industriais, principalmente das indústrias automobilística e aeroespacial.

#### 2.1.2 - Agentes de Cura ou Endurecedores

Os agentes de cura têm papel importante no processo de reticulação da resina epóxi, pois através deles pode-se determinar a cinética, o grau e o ciclo de reticulação, a taxa de reação e o tempo de gel. Esses fatores influenciam diretamente as propriedades da resina reticulada (SUN, 2002).

Os agentes de cura são classificados em duas categorias: agentes de cura a frio e agentes de cura a quente. Para os agentes de cura a frio, a polimerização ocorre de forma rápida e acontece à temperatura ambiente, já a polimerização a quente ocorre de forma lenta à temperatura ambiente e de forma rápida entre 120 e 250 °C.

Para Mica e Bauer (citado por SUN, 2002), há três grupos de agentes de cura. No primeiro grupo, estão os compostos que contém hidrogênios ativos. Esses compostos são os mais utilizados comercialmente e entre eles pode-se destacar as aminas, as amidas e os anidridos. Para que ocorra a reação de polimerização, os hidrogênios ativos desses grupos reagem com o anel epóxi provocando sua abertura. O agente de cura utilizado nesta dissertação é o 4,4-diamino difenil metano que se enquadra neste grupo (FIG. 2). O segundo grupo inclui os iniciadores de reação aniônicos e catiônicos. Eles são utilizados para acelerar a reação de polimerização. O terceiro grupo é conhecido como agentes de ligações cruzadas reativas. Geralmente esses agentes possuem alta massa molar e reage com o grupo hidroxila da resina epóxi. Para esse grupo, os agentes mais utilizados são aqueles à base de fenóis e de melaminas. Geralmente, os sistemas formulados a partir desses agentes são aplicados na fabricação de filmes protetores, pois possuem boa resistência física e química.

A reticulação da resina com diferentes agentes de cura, tanto em temperatura ambiente como em altas temperaturas, depende dos reagentes de partida utilizados no processo e das propriedades esperadas para o produto final.



FIGURA 2 – Estrutura química da molécula do agente de cura 4,4-diamino difenil metano.

#### 2.1.3 – Reações de Cura

As resinas epoxídicas são convertidas em polímeros termorrígidos, através da reação entre os grupos epóxi, formando homopolímeros, ou com hidrogênios ativos para produzir polímeros contendo grupos do agente de cura (PARDINI, 1990).

A reação de cura é um processo repetitivo de abertura do anel do grupo epóxi. Esta reação química provoca o crescimento da cadeia polimérica, que rapidamente é ramificada em redes de massa molar infinita. Esse processo é irreversível e marca a mudança de um líquido viscoso para um gel elástico, que é o primeiro sinal da formação do reticulado. Esse ponto da reação é conhecido como ponto de gelificação.

O ponto de gelificação (ou ponto de gel) é muito importante em termos práticos, pois é o ponto que delimita a processabilidade do material. A gelificação não inibe o processo de cura. Após esta etapa, a reação se processa de forma mais lenta, ocorrendo um aumento significativo na densidade das ligações cruzadas, que consequentemente aumenta as propriedades físicas do material como, por exemplo, a temperatura de transição vítrea (MARIA VERDELLI ROMÃO B. 2004).

Como já ressaltado, utilizamos a agente de cura a base de 4,4-diamino difenil metano, que é uma amina primária com dois hidrogênios ativos em cada extremidade da molécula (FIG. 2). A FIG. 3 ilustra a reação entre o grupo epóxi e uma amina primária:



FIGURA 3 – Reação de reticulação entre o grupo epóxi e uma amina primária.

# 2.1.4 - Obtenção do Equivalente Peso Epóxi (EEW, do inglês *Epoxide Equivalente Weight*) a partir do espectro de <sup>1</sup>H-RMN.

As resinas epóxi comerciais consistem em uma mistura de oligômeros com diversos valores de *n*. O aumento da massa molar afeta diretamente o estado físico da resina, sendo que à temperatura ambiente ela pode se apresentar como um líquido viscoso ou como um sólido quebradiço.

Para estudos científicos e aplicações tecnológicas, é muito importante determinar o valor médio de *n* tão bem como o equivalente peso epóxi (massa de resina em gramas que contém um grama de equivalente), parâmetro que estabelece a relação estequiométrica entre a resina epóxi e o agente de cura (GARCIA F. G.; SOARES B.G. 2003). A ressonância magnética nuclear de próton é uma técnica muito utilizada na determinação do equivalente peso epóxi, por permitir um experimento sem a ocorrência de reações químicas e requerer apenas uma pequena quantidade de amostra (DORSEY, J. G. et al, 1997).

Para determinar o equivalente peso epóxi (*EEW*), é preciso inicialmente determinar a relação entre as integrais ( $R_p$ ) e o número de prótons ( $R_t$ ) dos anéis aromáticos e grupos epóxi através das equações 1 e 2.

$$R_p = \frac{I_2}{I_1} \tag{1},$$

onde  $I_2$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos anéis aromáticos e  $I_1$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos grupos epóxi.

$$R_{t} = \frac{I_{2t}}{I_{1t}}$$
(2),

onde  $I_{2t}$ , corresponde à soma do número de prótons dos anéis aromáticos e  $I_{1t}$  corresponde à soma do número prótons dos dois grupos epóxi.

O grau de polimerização (n) e a funcionalidade (F) da resina epóxi que, é número médio de grupos epóxi reativo por unidade de monômero (teoricamente este valor é 2, mas pode variar dependendo do processo de síntese da resina), podem ser obtidos a partir das equações 3 e 4.

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \tag{3}$$

$$F = \frac{1}{R_p} (R_t . (n+1))$$
(4)

A equação teórica (5) descreve a relação entre o grau de polimerização (*n*) e a massa molar média ( $\overline{Mn}$ ):

$$\overline{Mn} = 284n + 340 \tag{5},$$

onde 284 corresponde à massa molar média ( $\overline{Mn}$ ) por unidade repetitiva (FIG. 4-a) e 340 corresponde à massa molar média ( $\overline{Mn}$ ) do oligômero (FIG. 4-b) com n = 0.



**FIGURA 4** – a) Unidade repetitiva com ( $\overline{Mn}$ ) = 284 e b) Monômero com ( $\overline{Mn}$ ) = 340

Portanto, para determinar o equivalente peso epóxi (*EEW*) basta substituir os valores das equações 4 e 5 na equação 6:

$$EEW = \frac{Mn}{F} \tag{6}.$$

#### 2.1.5 - Relação Estequiométrica Entre a Resina Epóxi e o Agente de Cura

Para se obter a melhor formulação de um sistema epoxídico, a reação entre a resina epóxi e o agente de cura deve ocorrer em relações estequiométricas. Segundo Choi e colaboradores (2001), está relação é obtida a partir da equação:

$$N = \frac{N^{\circ} de \ mol \ de \ agente \ de \ cura}{N^{\circ} de \ mol \ resina}$$
(7)

Assim, quando N = 1 há igual número de grupos aminas e anéis epóxi na mistura. A relação estequiométrica convencional ocorre quando N = 0.5, ou seja, ocorre na proporção de 1 mol de amina para 2 moles de resina. Desta forma, todos os hidrogênios ativos do grupo amina são substituídos pelos grupos epóxi. A FIG. 5 ilustra esta relação:



FIGURA 5 – Reação de epoxidação quando n = 0.5.

Segundo Maria Verdelli Romão B. (2004), a qualidade dos agentes de cura em formulações com resinas epóxi é medida pelo peso equivalente em hidrogênio ativo (*PEHA*) e pela relação do número de partes em peso de agente de cura por cem partes de resina (*Phr*, do inglês *parts of amines per hundred of resins*), como mostrado nas equações abaixo:

$$PHEA = \frac{\text{Massa Molar da Amina}}{\text{Número de H Ativos}}$$
(8)

$$Phr_{A\min a} = \frac{\text{PEHAX100}}{\text{EEW}}$$
(9).

#### 2.2 – O Reforço - Nanotubos de Carbono

#### 2.2.1 - Histórico

Até meados do século 20, as únicas formas alotrópicas conhecidas do carbono eram o carbono grafite, o diamante e o carbono amorfo. Em 1985, Kroto, Smalley e colaboradores utilizaram um feixe de laser de alta densidade para irradiar a superfície de um disco sólido de grafite na tentativa de simular as condições de formação de grandes cadeias de carbono observadas no meio interestelar. Nesse experimento, eles observaram a formação de *clusters* estáveis com 60 átomos de carbono. Eles descobriram uma nova família de formas elementares do carbono, os fulerenos (FIG. 6), que são constituídos de 60 vértices e 32 faces, nas quais 12 são pentagonais e 20 são hexagonais (SAITO S & OSHIYAMA A, 1991). A

forma mais conhecida dos fulerenos é o  $C_{60}$ , mas os fulerenos também existem em outras formas como o  $C_{70}$  e  $C_{80}$ .



**FIGURA 6** – Geometria das moléculas de fulereno a) C<sub>60</sub> e b) C<sub>70</sub> (DRESSELHAUS, M. S. & DRESSELHAUS, G., 1997).

Os fulerenos foram os precursores para a descoberta dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima (IIJIMA, 1991). Na busca de outras formas moleculares de carbono, ele observou pela primeira vez os nanotubos de carbono em um procedimento pelo método de descarga em arco elétrico, semelhante àquele realizado por Kroto e Smalley para obtenção dos fulerenos. Por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, ele observou que havia se formado na extremidade do eletrodo negativo algumas estruturas na forma de agulhas, com várias camadas concêntricas, que posteriormente ficaram conhecidas como nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Os *MWNT* são comparados a diversas folhas de grafeno enroladas (FIG. 7). O diâmetro externo dos tubos varia de 4 a 50 nm e o espaçamento entre as camadas é de  $\sim$  0,34 nm.



**FIGURA 7** – Esquerda) Microscopia eletrônica de transmissão dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas. a) 5 folhas de grafite b) 2 folhas de grafite c) 7 folhas de grafite (IIJIMA 1991); Direita) imagem ilustrativa para um *MWNT*.

Dois anos mais tarde, utilizando a mesma técnica e um catalisador metálico, Iijima e Ichihashi observaram pela primeira vez os nanotubos de carbono de parede única (IIJIMA & ICHIHASHI, 1993). Os *SWNT* são formas cilíndricas, que consistem basicamente em uma única folha de grafeno enrolada e possuem em suas extremidades a metade da molécula de um fulereno (FIG. 8). Ambos *MWNT* e *SWNT* podem ser organizados em feixes devido à forte interação de van der Waals entre os tubos.



FIGURA 8 - a) Ilustração de como os nanotubos são formados a partir de uma folha de grafeno (SAITO et al, 1998); b) SWNT com metade da molécula de um fulereno em suas extremidades (DRESSELHAUS, M. S. & DRESSELHAUS, G. 1997).

#### 2.2.2 – Propriedades Estruturais

A estrutura e as propriedades de um *SWNT* são determinadas a partir da maneira pela qual uma folha de grafeno é enrolada. Há dois parâmetros importantes da sua estrutura que são: a quiralidade ( $C_h$ ) e o diâmetro ( $d_l$ ) (FIG. 9-esquerda). Segundo Hamada e colaboradores (HAMADA et al, 1992), há um grande número de estruturas atômicas para os nanotubos de carbono. Isto se dá pela conexão do vetor quiral ( $C_h$ ) a dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal para formar um cilindro perfeito.  $C_h = n.a_l + m.a_2$ , onde  $a_l$  e  $a_2$  são os vetores unitários da rede hexagonal da folha de grafeno e n e m são números inteiros denominados índices de Hamada. Portanto, pelos índices de Hamada (n,m), os *SWNT* podem ser classificados em três estruturas que se diferenciam pela direção na qual a folha de grafeno é enrolada. Quando a folha de grafeno é enrolada nas direções simétricas, isto é, quando  $\theta =$  $30^\circ$  e  $\theta = 0^\circ$ , obtém-se os nanotubos *armchair* e *zig-zag*. Já os tubos obtidos pelo enrolamento nas direções entre 0° e 30° são denominados nanotubos quirais, em razão da perda de simetria e da ausência de centros de inversão. Então, no caso de n = m o nanotubo é denominado *armchair*, quando  $m = \theta$  e  $n \neq \theta$  o nanotubo é denominado *zig-zag*, e quando  $n \neq m \neq 0$  o nanotubo é denominado quiral por possuir uma forma helicoidal (FIG. 9-direita).



**FIGURA 9** – Esquerda) Ilustração da formação de um *SWNT* a partir do enrolamento da folha de grafeno na direção do vetor quiral ( $C_h$ ); Direita) Estruturas para um *SWNT* com a metade da molécula de um fulereno em suas extremidades a)  $\theta = 30^{\circ}$  Armchair (5,5), b)  $\theta = 0^{\circ}$  Zig-zag (9,0), c)  $0 < \theta < 30^{\circ}$  quiral (10,5) (DRESSELHAUS, M. S. et al, 1995).

Uma descrição mais detalhada sobre os parâmetros estruturais dos nanotubos de carbono pode ser encontrada em DRESSELHAUS, M. S. *et al*, 1995 e DRESSELHAUS, M. S. *et al*, 1998.

#### 2.2.3 - Propriedades eletrônicas

Os nanotubos de carbono são considerados sistemas unidimensionais (1D), e sua relação de dispersão de energia é determinada por aproximações e cálculos teóricos (*tight binding*), desenvolvidos a partir da estrutura 3D do grafite e 2D do grafeno.

A estrutura do grafite (3D) é formada por infinitas camadas de grafeno e as ligações entre os dois átomos no plano são muito mais fortes que a fraca interação de van der Waals entre as camadas (MOHR et al, 2007). As fortes ligações  $\sigma$  no plano formadas pelos orbitais 2s,  $2p_x \ e \ 2p_y$  resultam em três bandas de alta energia. As ligações  $\pi$  fora do plano formadas por orbitais  $2p_z$  são muito fracas e as bandas  $\pi$  possuem energia de ligação muito menor. Somente as bandas  $\pi$  cruzam a energia de Fermi na zona de *Brillouin*. Estas bandas  $\pi$  de baixa energia têm um importante papel na determinação das propriedades eletrônicas e de transporte do grafite. A FIG. 10 apresenta em (a) a estrutura cristalográfica, em (b) a zona de *Brillouin* e em (c) a estrutura de bandas teórica para o grafite. Podemos notar que a fraca interação entre as camadas no grafite resulta na separação das bandas  $\pi$  (em vermelho) no plano  $k_z = 0$  $(K-\Gamma-M-K)$ ; enquanto no plano  $k_z = 0.5c^*$  (H-L-A-H), onde c<sup>\*</sup> é a constante do espaço recíproco ao longo da direção de empilhamento, as bandas  $\pi$  são degeneradas e a estrutura eletrônica neste plano k<sub>z</sub> assemelha-se à do grafeno. (ZHOU et al, 2006).



**FIGURA 10** – a) Estrutura cristalográfica do grafite; b) Zona de Brillouin do grafite; c) Dispersão das bandas  $\pi$  (vermelho) e  $\sigma$  (preto) para as direções de alta simetria do grafite (ZHOU et al, 2006).

O grafeno apresenta características singulares com relação à estrutura eletrônica e à dispersão de fônons, pois ele é um semicondutor de gap-zero com uma relação de dispersão linear no ponto K (da rede recíproca) formando cones nos vértices do hexágono (FIG. 11-direita). Neste caso, a excitação de baixa energia se assemelha com os férmions de Dirac e são essencialmente descritos pela equação relativística de Dirac com a velocidade da luz substituída pela velocidade de Fermi (ZHOU et al, 2006). Na FIG. 11 (esquerda), as bandas de valência ( $\pi$ ) e de condução ( $\pi^*$ ) se tocam nos pontos K da zona de Brillouin. Isto mostra que no grafeno somente os elétrons próximos ao ponto K podem participar do mecanismo de condução elétrica.



**FIGURA 11** – Esquerda) Relação de dispersão de energia para o grafeno na zona de Brillouin obtida pelo método *Tight binding* (DRESSELHAUS, M. S. et al, 1995); Direita) Energia de Fermi ( $E_F$ ) nos seis pontos do vértice do hexágono da zona de Brillouin do grafeno (ZHOU et al, 2006).

A estrutura eletrônica dos nanotubos pode ser obtida a partir da estrutura eletrônica do grafeno, ou seja, aplicam-se as linhas de corte que formam a zona de Brillouin do nanotubo na estrutura eletrônica do grafeno, levando cada corte ao ponto  $\Gamma$  (DRESSELHAUS, M. S. et al, 1995).

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dependem do diâmetro e da sua helicidade. Eles podem ter caráter metálico quando um dos vetores de onda passa pelo ponto K, uma vez que as bandas de valência e de condução se tocam nesse ponto, ou semicondutor quando as linhas de corte não tocam o ponto K. A FIG. 12 apresenta as relações de dispersão de energia para os nanotubos de carbono de diferentes simetrias próximos ao ponto K.



**FIGURA 12** – Relação de dispersão de energia para os nanotubos metálicos (5,5) e (9,0) e semicondutor (10,0) (SAITO, R. et al, 1992).

A condição para um nanotubo ser metálico é dada por 2n + m = 3q (SAITO, R. et al, 1992), onde é possível mostrar que 2/3 dos nanotubos são semicondutores e que 1/3 são metálicos, onde q é um número inteiro (FIG. 13). Devido a efeitos de curvatura, somente os nanotubos *armchair* (*n*,*n*) são metálicos enquanto que os nanotubos *zig-zag* e quiral podem ser metálicos ou semicondutores. Os nanotubos *zig-zag* (*n*,0) serão metálicos quando *n* for múltiplo 3, caso contrário serão semicondutores (SAITO R. et al, 1992).

Este resultado só é exato para nanotubos de diâmetro grande. Entretanto, para um *SWNT* com diâmetro pequeno (<1,2 nm) a grande curvatura da folha de grafeno produz mudanças na distância das ligações C-C, provocando uma mistura de ligações  $\sigma \in \pi$  (DRESSELHAUS M. S. et al, 2005).



**FIGURA 13** - Resumo das propriedades condutoras para o *SWNT*. É possível verificar que a maioria dos nanotubos apresenta um comportamento semicondutor. Segundo o modelo descrito anteriormente, 1/3 dos nanotubos serão metálicos enquanto 2/3 serão semicondutores (SAITO, R. *et al*, 1992 - modificado).

#### 2.2.4 - Dispersão de Fônons

No grafite, as fracas interações das folhas de grafeno induz a dispersão de fônons ao longo também do eixo *c* tornando o sistema 3D. Os fônons deste eixo têm baixa freqüência e ocupam o ramo acústico fora do plano (oTA) em temperaturas acima de 50 K. Uma única folha de grafite (grafeno) possui dois átomos de carbono por célula unitária. Cada átomo dá origem a três modos de dispersão de fônons (FIG. 14-a), totalizando seis modos de dispersões de fônons que são divididos em: ramos acústicos (oTA, iTA, LA), que têm freqüências nulas no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin e ramos ópticos (oTO, iTO, LO) (DRESSELHAUS M. S. et al, 2005).



**FIGURA 14** – a) Dispersão de fônons para o grafeno utilizando o modelo de constante de forças; b) Relação de dispersão de fônons para um nanotubo *armchair* (10,10) com 72 curvas distintas (DRESSELHAUS M. S. et al, 2005).

Já quando uma folha de grafeno é enrolada em um nanotubo, a estrutura de bandas bidimensional da folha de grafeno que era 2D passa a ser 1D, devido às condições de contorno periódicas do tubo. Estas condições de contorno na direção circunferencial do espaço real impõe a quantização dos vetores de onda k na direção correspondente ao espaço recíproco. Assim, ocorre o rearranjo dos modos acústicos de baixa energia. Para um nanotubo há quatro ramos acústicos, sendo um modo longitudinal (LA), correspondendo ao movimento dos átomos ao longo do eixo do tubo, um modo transversal (iTA), que correspondem ao deslocamento atômico perpendicular ao eixo do nanotubo, e dois modos de torção em torno de seu eixo (*twist*) que são importantes para o transporte de calor e espalhamento de cargas (DRESSELHAUS M. S., et al, 2005).

Para um nanotubo, as relações de dispersão de fônons podem ser obtidas aplicando-se as linhas de corte à dispersão de fônons do grafeno ao longo do vetor k da zona de Brillouin, assim como é feito para a dispersão de elétrons. Isso faz com que as relações de dispersão dependam da quiralidade e do diâmetro do nanotubo. É apresentado na FIG. 14-b o diagrama de dispersão de fônons obtido para um nanotubo *armchair* (10,10). Devido à simetria, esse tubo apresenta 72 curvas de dispersão de fônons distintas. Uma descrição mais detalhada sobre as relações de dispersão de fônons nos nanotubos de carbono pode ser encontrada em SAITO, R. et al. *Physical Properties of Carbon Nanotubes,* Imperial College Press: London, 1998.

#### 2.2.5 - Condutividade Elétrica

O transporte elétrico nos nanotubos de carbono tem atraído considerável interesse devido a inúmeras possibilidades de aplicações desses materiais em equipamentos eletrônicos.

Diversos grupos têm relatado resultados de medidas elétricas realizadas em feixes e em tubos isolados de *SWNT*. Fischer e colaboradores (1997) utilizaram o método de quatro pontas para realizar medidas elétricas em feixes de nanotubos *armchair* (10,10) com diâmetro maior que 10 nm e comprimento da ordem de 10 µm. Eles determinaram que a condutividade elétrica desses feixes à temperatura ambiente é da ordem 10<sup>3</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Bockrath e colaboradores (1997) realizaram medidas elétricas em feixes de nanotubos de carbono de parede única (*SWNT*) através de contatos separados por uma distância entre 200-500 nm. Para realizar o experimento, os nanotubos com aproximadamente 1,4 nm de diâmetro foram dispersos em acetona por sonificação e depositados em um *wafer* de silício. Um microscópio de força atômica (AFM) operando no modo semi-contato foi utilizado para obtenção das

imagens. Quando se observou os feixes de nanotubos, depositou-se 3 nm de cromo e 50 nm de ouro para formar uma camada condutora e, então, definir a geometria principal pela técnica de litografia por feixe de elétrons. A partir daí, formaram-se quatro ilhas onde foram conectados fios que permitiram realizar medidas em diferentes pontos. Neste experimento, eles verificaram que a condutância (G) aumenta linearmente com o aumento da temperatura e que a diferença de potencial é zero em T < 10 K.

Segundo Kim e colaboradores (2005), um *MWNT* isolado possui condutividade elétrica em torno de  $1,85 \times 10^3$  S.cm<sup>-1</sup>. Em 2006, Zou e colaboradores caracterizaram as propriedades elétricas dos *MWNT* alinhados, sintetizados pela técnica de deposição química de vapor (CVD). As medidas elétricas de um tubo isolado foram realizadas utilizando um "nano-manipulador". Neste método, o nanotubo de carbono é fixado entre duas pontas de ouro (elevadas) e, então, irradiado por um feixe de elétrons dentro de um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FIG. 15):



**FIGURA 15** – Esquerda) Nano-manipulador: sistema para medir as propriedades elétricas de um MWNT individual ; direita) Imagem de um *MWNT* fixado nos dois eletrodos (ZOU et al, 2006).

A resistência elétrica em um *MWNT* de 0,6  $\mu$ m de comprimento foi medida em aproximadamente  $3 \times 10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup> na região linear para uma diferença de potencial entre 2,5 a 4,5 V.

A curva I-V característica para um *MWNT* é apresentada na FIG. 16. Observa-se pelo gráfico uma densidade de corrente de 9  $\mu$ A (10<sup>9</sup> A/cm<sup>2</sup>) para uma diferença de potencial de 4,2 V.



FIGURA 16 - A curva I-V característica para um MWNT isolado (ZOU et al, 2006).

Os resultados na literatura são de forma geral, discrepantes, pois a condutividade elétrica nos tubos depende do método de síntese, da pureza e qualidade estrutural.

#### 2.2.6 - Condutividade Térmica

Condutividade térmica é uma propriedade física dos materiais que descreve a sua capacidade em conduzir calor. Esta propriedade está diretamente relacionada ao calor específico.

As primeiras experiências para determinar o calor específico em sólidos à temperatura ambiente foram realizadas por Dulong e Petit. Eles mostraram que a energia térmica por mol para aumentar a temperatura de um sólido, cerca de 6 cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, era em geral semelhante para todos os sólidos. Mais tarde, Peter Debye verificou que o calor específico de cada sólido varia de acordo com as vibrações atômicas da rede cristalina e está relacionado com a temperatura. Ele considerou que os átomos que constituem a rede cristalina vibram de forma independente, e que essas vibrações se dispersam por toda estrutura cristalina do sólido na forma de ondas ópticas ou acústicas com grande intervalo de freqüência, pois a energia está quantizada (fônons) (EISBERG E RESNICK, 1979). A equação 10 relaciona a condutividade térmica com o calor específico para o tensor diagonal dos fônons.

No grafite 3D, a condutividade térmica é produzida por fônons e limitada por pequenos cristalitos dentro da amostra. Assim, a maior cristalinidade dos nanotubos leva à especulação de que a condutividade térmica longitudinal nos nanotubos excederia a condutividade térmica no plano do grafite (DRESSELHAUS M. S. et al, 2005). Para o grafite 3D, as contribuições de fônons dominam o calor específico acima de 20 K, enquanto nos *MWNT* e *SWNT*, as contribuições de fônons dominam em todas as temperaturas acima de 1 K (DRESSELHAUS et al, 2001).

$$k = \sum c_P v^2 \tau \tag{10},$$

onde  $c_p$  é o calor específico, v é a velocidade e  $\tau$  o tempo de relaxação do fônon. O somatório é sobre todos os fônons de estado.

Valores teóricos para a condutividade térmica de um *SWNT* isolado têm sido calculados por diversos grupos. Jishi (1993) e Saito (1998) utilizaram o modelo de constante de forças para calcular a relação de dispersão de fônons em um *SWNT*. Popov e colaboradores (1999) utilizaram o modelo de campo de valência para esses cálculos. Berber e colaboradores (2000) utilizaram a simulação por dinâmica molecular para um *SWNT* (10,10), estimando um valor máximo de condutividade térmica de  $4x10^4$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à temperatura de 100 K e de 6600 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à temperatura ambiente, como apresentado na FIG. 17. Esses valores são cerca de duas a três vezes maiores que a condutividade térmica no grafite e no diamante puro.



**Figura 17** – Condutividade térmica dependente da temperatura T abaixo de 400 K para um *SWNT* (10,10) (BERBER S. et al, 2000).

Experimentalmente, Yi e colaboradores (1999) relataram que o alinhamento de *MWNT* durante o crescimento em um substrato melhora consideravelmente a sua condutividade térmica a um valor máximo de 25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à temperatura de 100 K. Fischer e colaboradores (2003) mediram a condutividade térmica em feixes de *SWNT* altamente alinhados e encontraram um valor máximo de 40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à temperatura de 100 K. O alinhamento dos feixes foi realizado aplicando um campo magnético forte durante a filtração de uma suspensão de *SWNT*. Eles verificaram que há grande anisotropia da condutividade térmica (k) dependendo da orientação do fluxo de calor paralelo ou perpendicular ao alinhamento do campo (LASJAUNIAS J-C, 2003).

Em 2002, Kim e colaboradores (2002) desenvolveram um equipamento para realizar medidas de transporte térmico em *MWNT* (FIG. 18-a). O equipamento é constituído de duas

ilhas suspensas (nitreto de silício/óxido de silício) revestidas por uma fina camada de platina que atuam como resistores. Esses resistores estão eletricamente conectados por linhas de metal e funcionam como termômetro para medir a temperatura de cada ilha. Um *MWNT* de 14 nm de diâmetro e 2,5 µm de comprimento foi inserido no equipamento (entre as ilhas) através da ponta de uma sonda de um microscópio de varredura. O nanotubo forma o caminho entre as duas ilhas, então se aplica uma diferença de potencial a um dos sensores, ocorrendo a transferência de calor para outra ilha através do nanotubo, podendo-se assim estimar a condutância térmica do nanotubo.



**FIGURA 18** – a) Imagem SEM do equipamento para medir a condutividade térmica de *MWNT* isolado; b) Condutividade térmica em função da temperatura para o *MWNT* isolado (KIM, P. et al, 2002).

Como apresentado na FIG. 18-b, a condutividade térmica à temperatura ambiente para um *MWNT* isolado é de 3000 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. O valor observado nesse experimento é bem maior que os observados para a condutividade dos *SWNT* alinhados em feixes (da ordem de 250 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), mas ainda metade do valor previsto teoricamente que seria da ordem de 6600 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Os autores sugerem que a grande diferença nos valores de condutividade térmica entre as medidas em tubos isolados e as medidas em feixes de tubos, ocorre devido à formação de junções térmicas resistivas, que dominam o transporte térmico (KIM, P. et al, 2002). Essas junções térmicas resistivas são formadas devido à presença de um modo de cisalhamento entre os tubos, que altera o modo de dispersão de fônons de torção acústico (*twist*) para modo de torção óptico (DRESSELHAUS, M. S. et al, 2005).
## 2.3.1 - Condutividade Elétrica e Térmica nos Compósitos Resina Epóxi/Nanotubos de carbono

O crescente o 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 (BARRAU, S. et al, 2003).

A condução elétrica e térmica em materiais compósitos ocorre através do mecanismo de percolação. Pela teoria de percolação (Equação 11), 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, C. A. et al, 2004).

$$\sigma \propto (P - P_c)^t \tag{11},$$

onde  $\sigma$  é a condutividade, *P* a fração de volume, *P<sub>c</sub>* a concentração crítica e *t* um expoente crítico.

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 (FIG. 19).



FIGURA 19 – Desenho esquemático da rede de percolação de fibras em uma matriz.

Devido à alta razão de aspecto, a concentração crítica de preenchimento ( $P_c$ ) dos NTC em uma matriz polimérica é bem menor quando comparada à de partículas esféricas. Sandler e colaboradores (2003) obtiveram valores de condutividade elétrica da ordem de 10<sup>-3</sup> S.m<sup>-1</sup> para compósitos resina epóxi/NTC com P de 0,005% em massa de NTC, já Bryning e colaboradores (2005) observaram uma concentração crítica de preenchimento para percolação elétrica de 0,0001% em massa de NTC (FIG. 20). Entretanto, ganhos em condutividade térmica foram vistos para percentuais em massa de NTC uma ordem de grandeza acima da concentração crítica de preenchimento para percolação elétrica.



FIGURA 20 – Condutividade térmica para compósitos resina epóxi/SWNT (BRYNING, M. B. et al, 2005).

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 (BAGCHI, A. et al, 2006), à qualidade estrutural do tubo e à qualidade da interface nanotubo/matriz. 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 (LIAO, Y-H. et al, 2004).

Serão apresentados nos próximos parágrafos alguns estudos que avaliaram as propriedades condutoras elétrica e térmica de compósitos produzidos com *SWNT*, *DWNT* e *MWNT* dispersos aleatoriamente em resina epóxi (*DGEBA*), de *buckypapers* e de compósitos resina epóxi/*buckypaper*.

Moisala e colaboradores (2006) estudaram compósitos epóxi contento entre 0,05-0,5% em massa de *MWNT* e *SWNT*. Os compósitos foram preparados dispersando os

*MWNT* em resina por agitação mecânica, uma vez que foram sintetizados já alinhados. Os *SWNT* foram dispersos por sonificação em solução de etanol com hidróxido de sódio. A condutividade elétrica foi avaliada por medida direta de corrente e a condutividade térmica pela técnica de disco quente. Os resultados são apresentados nas FIG. 21 e 22.



FIGURA 21 – Condutividade elétrica a 1 Hz dos compósitos em função da concentração de nanotubo (MOISALA, A. et al, 2006).

Os compósitos resina/*MWNT* apresentaram os maiores valores para condutividade elétrica em todas as relações de preenchimento, quando comparado aos compósitos resina/*SWNT*. Acredita-se que esta diferença nos valores de condutividade elétrica se dá pela contribuição da condução de fônons nas camadas internas dos *MWNT*. Nos *SWNT*, a condução de fônons é prejudicada devido à interação na interface nanotubo/matriz.



**FIGURA 22** – Condutividade térmica de materiais compósitos em função da concentração de nanotubos (MOISALA, A. et al, 2006).

Os compósitos resina/SWNT apresentaram valores de condutividade térmica abaixo daqueles encontrados para a resina pura. Neste caso, há uma grande resistência ao fluxo de

calor na interface (nanotubo/resina) com uma pobre dispersão de fônons entre os nanotubos e a matriz. Acredita-se também que os modos de vibração nos *SWNT* sejam influenciados pela interação com a matriz, enquanto que nos *MWNT* o transporte dos fônons pode ocorrer nas camadas internas sem maior impedimento. Shenogin e colaboradores (2004) utilizaram a simulação por dinâmica molecular para mostrar que a fraca interação entre os espectros de fônons entre a matriz e os nanotubos provoca queda na temperatura interna, originando um limite de resistência. Este limite de resistência age como uma barreira ao fluxo de calor provocando queda nos valores de condutividade térmica.

Gojny e colaboradores (2006) avaliaram a evolução da condutividade elétrica e térmica dos compósitos resina/nanotubos, em função dos vários tipos de nanotubos de carbono (*SWNT, DWNT e MWNT*), 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 condutividade elétrica foi medida por espectroscopia de impedância e a condutividade térmica pela técnica de disco quente. Os resultados são apresentados nas FIG. 23 e 24.



FIGURA 23 - Condutividade elétrica dos compósitos em função da % em volume (GOJNY, F. H. et al, 2006).

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 ordens de grandeza. Os compósitos amino-funcionalizados apresentaram menor condutividade elétrica, quando comparados aos sistemas compósitos não funcionalizados. Embora melhore a adesão entre os tubos e a matriz, a introdução de grupos funcionais nos nanotubos faz com que ocorra a mudança de hibridização do carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$ , interrompendo a conjugação e reduzindo a condutividade nos tubos.



FIGURA 24 - Condutividade térmica em função da % em massa (GOJNY, F. H. et al, 2006).

De forma geral, observa-se que a condutividade térmica aumenta ligeiramente com o aumento da porcentagem em massa de nanotubos de carbono. Os compósitos com *MWNT* seguidos dos com *DWNT* sem funcionalização foram os que apresentaram maiores valores de condutividade térmica entre todos os sistemas estudados. Nesses sistemas, a condução de fônons nas camadas internas, as quais não interagem com a resina epóxi, contribuem para os maiores valores. Os compósitos amino-funcionalizados e os *SWNT* sem funcionalização apresentam menor valor para condutividade térmica, devido à forte adesão interfacial entre os nanotubos e a matriz.

Uma alternativa para evitar os problemas de dispersão e aumentar a concentração em massa de nanotubos na matriz polimérica (25-30%) é a confecção de *buckypapers* (SMALLEY, R. E. et al, 1998). Os *buckypapers* são filmes finos, obtidos a partir da filtração de uma suspensão de nanotubos de carbono. Estes filmes são formados por redes de tubos uniformes com dimensões macroscópicas, que posteriormente são infiltrados por resina epóxi produzindo um compósito com alta concentração de tubos (WANG, Z. et al, 2004). Um aumento nos valores das propriedades condutoras elétricas e térmicas dos compósitos resina epóxi/nanotubos também é esperado quando os tubos são alinhados por campo elétrico (MARTIN, C. A. et al, 2005) ou por campo magnético (GONNET, P. et al, 2006).

Em 2005, Wang avaliou a resistividade elétrica de compósitos contendo *MWNT* (processados com e sem surfactante) dispersos diretamente em resina epóxi e de *buckypapers* produzidos a partir de *SWNT* dispersos aleatoriamente e alinhados com campo magnético de 5 e 17.3 T. Em ambas as caracterizações, foram utilizados os métodos de duas e de quatro pontas. Observa-se na TAB. 1 que a resistividade elétrica diminui com o aumento da porcentagem em massa de *MWNT* e as amostras processadas com surfactante possuem

resistividade elétrica menor (uma ordem de grandeza) que aquelas processadas sem surfactante.

<i>MWNT</i> % em massa	Amostras sem surfactante	Amostras com surfactante	
	Resistividade / Ω.cm	Resistividade / $\Omega$ .cm	
0	$3,19 \times 10^{11}$	3,19x10 <sup>11</sup>	
2,45	$4,10x10^4$	$3,53 \times 10^3$	
3	1,05x10 <sup>4</sup>	$2,25 \times 10^3$	
4,17	9,57x10 <sup>3</sup>	$9,03 \times 10^2$	

TABELA 1 - Resistividade elétrica para os compósitos (WANG, S. 2005).

Pode ser visto na TAB. 2 que praticamente não há diferença nos valores de resistividade elétrica para o *buckypaper* disperso aleatoriamente com aqueles alinhados paralelamente ao campo de 5 e 17,3 T. Com relação ao alinhamento, observa-se que com o aumento da força do campo magnético, os valores de resistividade elétrica diminuem na direção paralela e aumentam na direção perpendicular.

Buckypaper (SWNT)	Concentração mg/l	Campo Magnético / T	Direção	Resistividade / 1x10 <sup>-3</sup> Ω.cm
Dispersos aleatoriamente	40	0	-	1,86
Alinhados	40	5	// 上	1,72 5,56
Alinhados	40	17.3	// 上	1,13 7,25

**TABELA 2** – Resistividade elétrica para os buckypapers dispersos aleatoriamente e alinhados por campo magnético (WANG, S. 2005).

<sup>⊥</sup> Perpendicular // paralelo ao campo aplicado

Em 2006, Gonnet e colaboradores avaliaram os resultados da condutividade térmica de *buckypapers* e de compósitos produzidos a partir de *SWNT*. Os *buckypapers* foram produzidos a partir da filtração de suspensões de *SWNT* em campo magnético de 17,3 T. Os *buckypapers* foram impregnados com resina epóxi comercial de baixa viscosidade para obtenção dos compósitos. A concentração de *SWNT* nos compósitos alinhados por campo

magnético foi de 50% em massa e de 25 a 30% para os compósitos contendo nanotubos dispersos aleatoriamente. Mediu-se a condutividade térmica comparando os resultados obtidos com os valores de uma amostra de referência. Os resultados são apresentados na FIG. 25.



FIGURA 25 – Condutividade térmica dos buckypapers e dos compósitos com diferentes direções de alinhamento (GONNET, P. et al, 2006).

Como esperado pelos autores, os *buckypapers* com nanotubos alinhados apresentam os maiores valores para condutividade térmica. A condutividade térmica à temperatura ambiente foi de 40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> para os *buckypapers* contendo nanotubos alinhados paralelo ao campo e de aproximadamente 20 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> para os alinhados perpendicular ao campo e para os dispersos aleatoriamente. A redução dos valores de condutividade térmica para todos os compósitos com nanotubos alinhados paralelo e perpendicular ao campo magnético (cerca de 5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) foram bem significativas quando comparados com os valores dos *buckypapers*.

#### 2.4 – Espectroscopia de Impedância

A técnica tem como base a aplicação de um potencial ou corrente, sendo uma delas a variável controlada, medindo-se a intensidade e a diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em faixas de freqüências, de forma que processos físicos e químicos possam ser separados por suas constantes de tempo. É apresentada no próximo item uma breve descrição da técnica baseada no trabalho de J. Ross Macdonald (1987).

#### 2.4.1 – A Técnica

Na teoria DC, a resistência R de um sistema linear é definida pela lei de Ohm:

$$E = RI \tag{12},$$

onde E é a diferença de potencial aplicado, R é a resistência que impede a passagem de elétrons e I a corrente que flui pelo sistema. Usando a lei de Ohm, pode-se aplicar um potencial DC a um circuito, medir a corrente resultante e calcular a resistência.

Em um circuito AC, onde a freqüência é diferente de zero, a equação análoga é:

$$E = ZI \tag{13},$$

onde *E* é a diferença de potencial aplicado, *Z* a impedância (o equivalente AC da resistência) e *I* a corrente que flui pelo sistema. Os valores da impedância também são medidos em Ohm ( $\Omega$ ). Em um sistema AC, não somente os resistores impedem a passagem de corrente, mas também capacitores e indutores.

A perturbação AC de um potencial é representada por:

$$E(t) = A \quad sen \quad (wt) \tag{14}.$$

Quando o sistema é perturbado pela equação 14, ele responderá com uma outra onda senoidal, também defasada por um ângulo  $\theta$ , isto é:

$$I(t) = A \quad sen \quad (wt + \theta) \tag{15},$$

onde A é a amplitude máxima, I(t) é a corrente instantânea, w a freqüência, t o tempo e  $\theta$  o ângulo de defasagem.

A análise vetorial é um método conveniente para caracterizar uma função AC, pois é possível descrever a onda em termos de sua amplitude de fase.



**FIGURA 26** – Análise vetorial: a) em função das coordenadas X e Y; b) em função de  $\theta$ ; c) em termos de coordenadas real (I') e imaginária (I'') (MACDONALD, J. R. 1997).

Na FIG. 26-a o ponto final do vetor pode ser escrito em função de um par de coordenadas (x,y) formadas pelas componentes x (em fase) e y (fora de fase). Na FIG. 26-b, o vetor não é ambiguamente definido pelo ângulo de fase  $\theta$  e pela magnitude de corrente *I*. A FIG. 26-c apresenta uma análise numérica mais conveniente. Os eixos são definidos como real e imaginário. Usando a convenção de números complexos, um vetor de corrente AC pode ser definido como a soma das componentes real é imaginária.

$$I_{total} = I' + I'' j \tag{16},$$

onde  $j=(-1)^{1/2}$ . Usando a equação 13 pode-se calcular o vetor impedância como o quociente dos vetores potencial e corrente.

$$Z_{total} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j} \tag{17}$$

A expressão do vetor resultante para a impedância AC é a soma das coordenadas real e imaginária, ou seja:

$$Z_{total} = Z' + Z'' j \tag{18}$$

Por analogia entre as FIG. 26-b e 26-c, podem-se expressar o módulo de impedância como:

$$/Z / = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$
(19)

E o ângulo de fase como:

$$\tan \theta = \frac{Z'}{Z''} \tag{20}.$$

Contudo, tem-se que a impedância pode ser definida como a constante de proporcionalidade entre o potencial e a corrente de um sistema AC, podendo ser expressa como um número complexo, onde a resistência é a componente real e a capacitância e a indutância são componentes imaginárias. Ela pode descrever a resposta de um circuito a uma corrente alternada ou voltagem em função da freqüência.

As equações de impedância para vários elementos de circuitos elétricos equivalentes demonstram que um resistor não tem componente imaginário. O ângulo de fase é zero, ou seja, a corrente está em fase com o potencial. Ambos, corrente e impedância são independentes da freqüência.

Por outro lado, a impedância de um capacitor não tem componente real. A componente imaginária é uma função da capacitância e da freqüência. A corrente através de um capacitor está defasada de 90 graus com o potencial. Como a impedância de um capacitor varia inversamente com a freqüência, em altas freqüências, um capacitor atua como um curto circuito e a impedância tende a zero. Já um indutor se assemelha ao capacitor puro, diferenciando-se somente na defasagem do ângulo que é em direção oposta à do capacitor. Quando a freqüência aumenta, a impedância de um indutor aumenta. Ele atua como um curto circuito em baixas freqüências e apresenta altos valores de impedância em altas freqüências.

Para determinar a impedância total de um conjunto de elementos simples, utilizam-se os valores de impedância de cada componente individualmente. Para circuitos simples em série, a impedância total é a soma vetorial dos valores de impedância individual:

$$Z_{s} = Z_{1} + Z_{2}$$
(21).

Em uma representação mais complexa, as partes reais devem ser somadas juntas para formarem a componente real da série e as partes imaginárias devem ser adicionadas para formarem a componente imaginária da combinação, seja:

$$Z'_{s} + jZ''_{s} = (Z_{1}' + Z_{2}') + j(Z_{1}'' + Z_{2}'')$$
(22).

Os dados de impedância, depois de coletados, podem ser colocados em uma variedade de gráficos sendo que cada formato oferece vantagens específicas para as características de interesse de um determinado sistema em estudo.

#### 2.5 – Método Flash Laser

O método do pulso de energia, ou Flash Laser como é mais conhecido, foi apresentado e discutido por Parker e colaboradores em 1961. Eles analisaram os resultados de um experimento no qual uma amostra cilíndrica, sob condições de contorno adiabáticas (não há troca de calor entre o sistema e a vizinhança, apesar de ocorrer variação térmica), é submetida a um pulso inicial de energia radiante e de curta duração na face frontal e o transiente de temperatura da face oposta é registrado. Com base na curva de temperatura, obtida experimentalmente, a difusividade térmica é determinada a partir da espessura da amostra e do tempo no qual a temperatura na face oposta atinge a metade da variação máxima de temperatura (PARKER, W. J. et al, 1961).

Desde então, esse tem se consagrado como método padrão para determinação da difusividade térmica dos materiais em uma escala que varia de  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-3}$  m.s<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 80 a 3000 K. A ampla aceitação deste método se deve principalmente à possibilidade de determinação simultânea das propriedades termofísicas dos materiais (difusividade térmica ( $\alpha$ ), calor específico ( $c_p$ ) e condutividade térmica (k)) com reduzida incerteza de medição, além da simplicidade e eficiência das medidas (VOZÁR et al, 2005). Apesar dessas vantagens, alguns obstáculos experimentais são encontrados. A solução analítica da equação de difusão térmica (Equação 23) proposta por Parker impõe algumas simplificações que induzem a limitação de ordem física. Os problemas são gerados pela dificuldade em fornecer as condições iniciais e de contorno exigidas pelo método.

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int^{L} T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^{2} \pi \alpha t}{L^{2}}\right) \cos\frac{n \pi x}{L} \int_{0}^{L} T(x,0) \cos\frac{n \pi x}{L} dx$$
(23)

Portanto, se um pulso de energia radiante Q (J.m<sup>-2</sup>) é absolvido instantaneamente e uniformemente em uma pequena profundidade g da superfície frontal de um sólido termicamente isolado de superfície L (m), a distribuição de temperatura neste instante é dada por:

$$T(x,0) = \frac{Q}{(\rho C_p g)} \text{ para } 0 < x < g \quad e \quad T(x,0) = 0 \text{ para } g < x < L$$
(24).

Com esta condição inicial, a equação 23 é escrita como:

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[ 1 + 2\sum_{N=1}^{\infty} \cos \frac{n \pi x}{L} \cdot \frac{sen \left(\frac{n \pi g}{L}\right)}{\left(\frac{n \pi g}{L}\right)} \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \right]$$
(25)

Os parâmetros adimensionais de temperatura (V) e de tempo ( $\omega$ ) podem ser definidos como:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t)}{\Delta T_M}$$
(26)

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \tag{27},$$

onde  $T_M$  representa a diferença entre temperatura máxima na face oposta da amostra. A partir desta normalização podem-se obter quaisquer valores de  $\Delta T_M$ ,  $\alpha$  e *L*. A combinação das equações 25, 26 e 27 resulta em:

$$V = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega^2)$$
(28).

Quando *V* é igual a 0,5, ou seja, metade da variação de temperatura, tem-se o valor de  $t_{1/2}$ , para qual  $\omega$  é igual a 1,37. A partir deste ponto, é possível calcular a difusividade térmica  $\alpha$  do material por meio da seguinte equação:

$$\omega = \frac{1,37 L^2}{t_{1/2}}$$
(29)

A FIG. 27 apresenta o gráfico originado pela equação 29.



FIGURA 27 – Perfil de temperatura na face oposta da amostra adimensionalizado e normalizado em relação à  $\Delta T_M$  e t<sub>1/2</sub> (GROSSI, P. A. 2004).

Não é necessário conhecer a quantidade de energia absorvida na face frontal da amostra para determinar a difusividade térmica. Entretanto, esta quantidade de energia deve ser conhecida quando se deseja realizar medições simultâneas de calor específico e condutividade térmica a partir das equações 30 e 31:

$$C_{P} = \frac{Q}{\rho . L . \Delta T_{M}} \tag{30}$$

$$k = \alpha.\rho.c_P \tag{31},$$

onde  $c_p$  é o calor específico (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), Q a energia por unidade de área (J.m<sup>-2</sup>),  $\alpha$  a difusividade térmica (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>),  $\rho$  a massa específica (kg.m<sup>-3</sup>) e k a condutividade térmica (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Uma maneira de se determinar o valor de energia absorvida pela amostra consiste em realizar ensaios com  $c_p$  e  $\rho$  conhecidos. A energia por unidade de área Q absorvida pela amostra de referência é dada pela equação 32:

$$Q = \rho . c_p . L \Delta T_M \tag{32}$$

Usando este valor de energia absorvida por unidade de área, é possível determinar além da difusividade térmica, os valores de calor específico e de condutividade térmica de uma amostra desconhecida, através das equações 30 e 31, respectivamente.

#### 2.6 – Massa Específica

A massa especifica de uma substância é definida como a massa por unidade de volume (INMETRO, 2007). O método de penetração/imersão com Xylol e o método geométrico são os mais utilizados para determinar a massa específica de um material.

#### 2.6.1 – Método de Penetração/Imersão por Xylol

O método de penetração/imersão por Xylol desenvolvido pela empresa *Krafwerk Union* (MAIER, 1976; MAIER, 1978) baseia-se no princípio de Arquimedes. Uma simplificação deste método, que foi adotada neste trabalho, é quando se utiliza água ao invés de Xylol. Inicialmente, determina-se a massa específica da água medindo o empuxo de uma esfera de vídia de elevado grau de esfericidade, cuja massa e diâmetro são determinados com precisão através da equação (FERREIRA, R. A. N. 2000):

$$\rho_A = \frac{M_{EsfS} - M_{EsfE}}{\frac{\pi x d_{Esf}^3}{6}}$$
(33),

onde  $M_{EsfS}$  é a massa da esfera seca e  $M_{EsfE}$  é a massa da esfera sob empuxo.

Portanto, a massa específica do material é determinada a partir do volume de água deslocado e pode ser obtida através das seguintes equações:

$$V = \frac{M_s - M_E}{\rho_A} \tag{34},$$

onde  $M_S$  á a massa da amostra seca e  $M_E$  a massa da amostra sob empuxo.

$$\rho = \frac{M_s}{V} \tag{35}.$$

#### 2.6.2 – Método Geométrico

A massa específica obtida a partir deste método consiste basicamente na medição das massas e das dimensões para o cálculo do volume a partir de peças com diferentes formas geométricas. Neste trabalho, utilizamos corpos de prova cilíndricos.

O volume de um cilindro de seção circular pode ser expresso em função de seu diâmetro (d) e sua altura (h) através da equação:

$$V = \frac{\pi d^2}{4}h \tag{36}$$

Portanto, a massa específica pelo método geométrico é calculada a partir da equação:

$$\rho = \frac{M}{V} \tag{37}.$$

## 3 - Experimental

Descrevemos neste capítulo os materiais utilizados nesta pesquisa e suas principais características. Em seguida, são apresentadas as metodologias de preparo dos sistemas epóxi testados, incluindo o procedimento de cura adotado para a resina epóxi, para os compósitos resina epóxi/*MWNT* e *buckypapers* e, por último, cita-se as técnicas de caracterização e as condições de medidas.

#### 3.1 – Materiais de Partida

Os *MWNT* foram gentilmente cedidos pela empresa coreana *CNT CO., LTD*, marca  $C_{tube}100$ . Segundo o fabricante, esses nanotubos apresentam diâmetro externo médio entre 10 e 50 nm, comprimento entre 1 e 25 µm, pureza mínima de 95% em massa, densidade entre 0,03 e 0,06 g.cm<sup>-3</sup>, área superficial específica entre 150 e 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e foram sintetizados por deposição química de vapor (CVD).

A deposição química de vapor (do inglês *Chemical vapor deposition – CVD*) vem sendo utilizada desde a década de 60 para a produção de compósitos de carbono reforçados com fibras de carbono (compósitos carbono/carbono). O mesmo método foi utilizado por Yacaman em 1993 e por Ivanov e colaboradores em 1994 para obtenção dos *MWNT* (POPOV, V. N., 2004), e por Kong e colaboradores para obtenção dos *SWNT* (KONG et al, 1998). Para a síntese dos nanotubos, é feita uma decomposição controlada de hidrocarbonetos (fonte de carbono) em um reator tubular em temperaturas relativamente baixas (~ 1000 °C). Esta decomposição se dá na presença de catalisadores nanometricamente escalados (Fe, Ni e Co), depositados em substratos que podem inclusive funcionar como molde durante a nucleação e crescimento ordenado dos tubos (LEE, et al, 1999). Os nanotubos de carbono obtidos por *CVD* possuem baixa concentração de carbono amorfo, mas podem possuir muitos defeitos estruturais devido às baixas temperaturas praticadas no processo, que não permitem o crescimento de nanotubos bem grafitizados, além de geralmente serem preenchidos parcialmente por partículas metálicas catalisadoras (DAI, H. 2000).

Como matriz, utilizamos à resina epóxi líquida de alta viscosidade MY 750 (à base de diglicidil éter de bisfenol A – DGEBA), com o agente de cura HT 972 (à base de 4,4-diamino difenil metano - DDM). A TAB. 3 apresenta as propriedades físicas do agente de cura fornecidas pelo fabricante. As propriedades físicas da resina epóxi foram determinadas experimentalmente e serão apresentadas no capítulo 4.

TIDELING Trophedades fisteds do agente de cala 111 972				
Estado físico	-	Sólido, em flocos		
Ponto de fusão	°C	88-92		
Temperatura de transição vítrea	°C	153-170		
Solubilidade em acetona	-	1:6		
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	0,98		
Equivalente hidrogênio ativo	eq	49		

TABELA 3 – Propriedades físicas do agente de cura HT 972

#### 3.2 – Metodologias de Preparo

#### 3.2.1 – Sistema Epóxi

O sistema resina epóxi/agente de cura foi testado nas relações estequiométricas com Phr 10, 15, 20 e 53,2 (FIG. 28). Foi avaliado também o efeito da adição de 10% em massa do solvente acetona no comportamento de cura do sistema epóxi com Phr10. Estão descritas abaixo as etapas envolvidas no processo de preparação desses sistemas.

#### 3.2.1.1 – Sistema Epóxi Sem a Adição de Acetona

- Em recipientes separados, pesou-se em balança analítica a resina epóxi e o agente de cura;
- sob aquecimento (60 °C) e agitação mecânica (120 rpm), adicionou-se o agente de cura à resina epóxi;
- após a solubilização, deixou-se por 30 minutos em estufa a 70 °C sob vácuo e, então 10 minutos em banho sonificador com potência de 25 W;
- 🖏 a mistura foi transferida para o molde e iniciou-se o procedimento de cura.

#### 3.2.1.2 – Sistema Epóxi Com a Adição de Acetona

A adição de 10% em massa de acetona na resina epóxi teve como objetivo de diminuir sua viscosidade e melhorar a dispersão dos *MWNT*. Para avaliar se a adição de10% em massa de acetona alterou a estrutura química e a estabilidade térmica da resina epóxi (DGEBA), realizamos o seguinte procedimento:

- Em recipientes separados, pesou-se em balança analítica a resina epóxi e o agente de cura;
- 🌣 adicionou-se 10% em massa de acetona à resina epóxi;
- s agitou-se por 2 horas a 2400 rpm (agitação mecânica);
- sonificou-se por 2 horas em banho sonificador com potência de 25 W;
- deixou-se em estufa sob vácuo por 24, 30, 42, 72 e 168 horas a 70 °C e, depois de cada período de tempo, coletou-se uma amostra para análise por FTIR;
- sob aquecimento (60 °C) e agitação mecânica (120 rpm), adicionou-se o agente de cura;
- 🗞 agitou-se até a completa solubilização;
- deixou-se por 30 minutos em estufa a 60 °C sob vácuo, e 10 minutos em banho sonificador com potência de 25 W;
- ✤ moldou-se e iniciou-se o procedimento de cura.



FIGURA 28 – Resina epóxi após moldagem e cura com 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro.

### 3.2.2 – Compósitos Resina Epóxi/MWNT

Os compósitos foram obtidos nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1% em massa de *MWNT* (FIG. 29), a partir de dois processos de dispersão. No primeiro, os nanotubos de carbono foram dispersos diretamente na resina epóxi sob agitação mecânica e, no segundo, eles foram dispersos utilizando uma ponta sonificadora. São descritas abaixo as etapas envolvidas nos dois processos.

## 3.2.2.1 – Obtenção dos Compósitos por Dispersão usando Agitação Mecânica

- Pesou-se em balança analítica os nanotubos de carbono e a resina epóxi no mesmo recipiente e adicionou-se 10% em massa de acetona;
- s a mistura resina epóxi/MWNT foi agitada por 2 horas a 2400 rpm (agitação mecânica);
- sonificou-se por 2 horas em banho sonificador com potência de 25 W;
- ✤ deixou-se em estufa sob vácuo por 30 horas;
- sob aquecimento (60 °C) e agitação mecânica (120 rpm), adicionou-se o agente de cura;
- 😣 agitou-se até a completa solubilização;
- deixou-se por 30 minutos em estufa, sob vácuo, a 60 °C, e 10 minutos em banho sonificador com potência de 25 W;
- ✤ moldou-se e iniciou-se o procedimento de cura.

## 3.2.2.2 – Obtenção dos Compósitos por Dispersão Usando a Ponta Sonificadora

- Pesou-se em balança analítica os nanotubos de carbono e a resina epóxi no mesmo recipiente e o agente de cura em um recipiente separado;
- s a mistura resina epóxi/MWNT foi agitada por 2 horas a 2400 rpm (agitação mecânica);
- a mistura foi sonificada por 1 hora utilizando a ponta sonificadora com potência de 30 W e 35% de amplitude;
- sob aquecimento (60 °C) e agitação mecânica (120 rpm), adicionou-se o agente de cura;
- 🌣 agitou-se até a completa solubilização do agente de cura;
- deixou-se por 30 minutos em estufa, sob vácuo, a 60 °C, e 10 minutos em banho sonificador com potência de 25 W;
- ✤ moldou-se e iniciou-se o procedimento de cura.



FIGURA 29 – Compósitos resina epóxi/MWNT após moldagem e cura com 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro.

### 3.2.3 – Buckypaper

A preparação da suspensão é a primeira e a mais importante etapa para se obter *buckypapers* com distribuição uniforme de tubos. A escolha correta do surfactante nesta etapa é muito importante. Com base em alguns trabalhos (SHANKAR, K. R. 2003; WANG, S. 2005) utilizamos o Triton X-100 como surfactante na elaboração dos *buckypapers* (FIG. 30). São descritas abaixo as etapas envolvidas no processo de preparação.

- Adicionou-se os MWNT (20, 40 mg) em 250 ml de solução aquosa contendo 40 ml de Triton X-100;
- em um banho de gelo, sonificou-se a mistura por 1 hora utilizando a ponta sonificadora com potência de 30 W e 35% de amplitude;
- filtrou-se a suspensão sob vácuo, em membrana de PTFE modificado (politetrafluoretileno ligado a polietileno de alta densidade) com 0,45 μm de poro e 47 mm de diâmetro;
- secou-se a membrana a 60 °C em estufa, sob vácuo, por 12 horas;
- ✤ removeu-se o filme 'buckypaper' da membrana.



FIGURA 30 - Buckypaper de MWNT após a remoção da membrana

#### 3.2.4 – Compósitos Resina Epóxi/Buckypaper

- O *buckypaper* foi cortado com um vazador de 8 mm de diâmetro e ajustado na parte inferior do molde;
- a resina epóxi com Phr 10 foi preparada conforme o item "3.2.1.1" e transferida para os moldes;
- ✤ moldou-se e iniciou-se o procedimento de cura.

#### 3.2.5 – Procedimento de Cura

Para todos os sistemas estudados, usou-se uma razão de aquecimento de 6 °C por hora, a partir da temperatura ambiente até 60 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora; a mesma razão de aquecimento foi mantida até o sistema atingir 120 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 horas; então, o sistema foi resfriado a uma razão de 20 °C por hora até 30 °C.

#### 3.2.6 - Moldagem dos Corpos de Prova

A moldagem dos corpos de prova com 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro ocorreu através do vazamento das misturas resina epóxi/*MWNT*, resina epóxi/*buckypaper*, resina pura e resina processada com acetona em um molde de aço projetado no CDTN (FIG. 31).



FIGURA 31 – Esquerda) Molde em aço com 8 mm de diâmetro e 2 mm de espessura; Direita) molde prensado.

#### 3.3 – Técnicas de Caracterização

#### 3.3.1 – Análise Termogravimétrica

As medidas de termogravimetria (TG) foram realizadas em um equipamento de análises simultâneas TG/DTA (DTA, do inglês *differencial thermal analysis*) ou TG/DSC (DSC, do inglês *differencial scanning calorimetry*), modelo SDT 2960 da TA Instruments. As amostras foram analisadas com o seguinte protocolo: razão de aquecimento de 5 °C/min, entre 30 e 1000 °C, sob atmosfera de ar seco ou de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min.

As medidas da calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differencial scanning calorimetry*) foram realizadas em um equipamento DSC Q<sub>10</sub> da TA *Instruments*. As amostras foram analisadas conforme a norma técnica ASTM D 3418-82 com o seguinte protocolo: razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 30 °C acima da temperatura de fusão; esfriamento com a mesma razão de aquecimento até 50 °C abaixo do pico de cristalização, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Os dados foram adquiridos com 3 acumulações.

As medidas de calor específico foram realizadas em um equipamento DSC Q<sub>10</sub> da TA *Instruments*. O equipamento foi calibrado com um padrão de safira com calor específico conhecido a 26,85 °C. As amostras foram analisadas com o seguinte protocolo: razão de aquecimento de 10 °C/min, entre 20 e 30 °C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Os dados foram adquiridos com 3 acumulações.

# 3.3.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared*)

As medidas de FTIR foram realizadas no CDTN/CNEN em um equipamento ABB BOMEM MB SERIES MODELO MB 102. Espectros FTIR na região de 400-4000 cm<sup>-1</sup> e de 850-4000 cm<sup>-1</sup> foram coletados no modo de transmissão, adquiridos com 128 acumulações. Para realizar o ensaio, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- O agente de cura HT 972 foi misturado (cerca de 1/3) em KBr e prensado para obtenção de pastilhas;

- Uma pequena fração da matriz polimérica ARALDITE MY 750 foi depositada em janela de NaF.

#### 3.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas em um equipamento JEOL JSM, modelo 840A, do Laboratório de Microanálise do consórcio UFMG/CDTN, operando com o feixe de elétrons sob tensão de aceleração de 15 kV, corrente de  $6x10^{-11}$ A e abertura de 4. As imagens foram obtidas em ampliações entre 300 e 30.000 vezes.

**Preparação das amostras**: um pequeno pedaço da amostra foi fixada em um porta-amostra apropriado, com o auxílio de uma fita condutora de carbono "dupla-face". As amostras foram expostas a uma nuvem de ouro sublimado por 10 segundos, tempo suficiente para serem recobertas com uma camada do metal de aproximadamente 2,5 nm de espessura.

#### 3.3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas em um equipamento Carl Zeiss cem 902 do Instituto de Química da UNICAMP, operando com energia de 80 kV.

**Preparação da amostra:** a amostra foi dispersa em isopropanol por sonificação em um banho sonificador da marca Unique operando com potência de 154 W por 5 minutos. A suspensão foi gotejada em grades de cobre recobertas com filme de carbono e secas à temperatura ambiente.

#### 3.3.5 – Espectroscopia Raman

As medidas de espalhamento Micro-Raman foram realizadas utilizando o equipamento Dilor XY do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da UFMG. Este equipamento é equipado com triplo monocromador, microscópio com focal (Olympus BH-2) e detector CCD. A fonte utilizada foi um laser de Ar (514,5 nm), com potência ajustada em 1 mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>.

**Preparação da amostra**: a amostra foi dispersa em isopropanol, por sonificação em banho sonificador com potência de 25 W por 2 horas, e a suspensão foi gotejada em uma lâmina de vidro aquecida a 60 °C, até a obtenção de um filme fino.

# 3.3.6 - Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

As análises foram realizadas em um equipamento JEOL JXA, modelo 8900RL, do Laboratório de Microanálise do consórcio UFMG/CDTN, operando com feixe de elétrons sob tensão de aceleração de 25 KV, corrente de  $1,2x10^{-10}$  A.

**Preparação da amostra**: uma pequena quantidade de amostra foi fixada em um portaamostra apropriado, com o auxílio de uma fita condutora de carbono "dupla-face".

# 3.3.7 - Microanálise por Fluorescência de raios X (EDX, do inglês *Energy Dispersive X-Ray*)

As análises foram realizadas em um equipamento *Shimadzu*, modelo EDX 720, do Laboratório de Microanálise do CDTN/CNEN, operando com feixe de elétrons sob de vácuo. **Preparação da amostra**: uma pequena quantidade de amostra foi colocada em um porta-amostra apropriado e inserida no equipamento.

#### 3.3.8 - Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de próton (<sup>1</sup>H) e de carbono (<sup>13</sup>C) foram obtidos em um equipamento SPECT multi-nuclear do Departamento de Química da UFMG, operando com freqüência de ressonância de 200 MHz, utilizando o CDCl<sub>3</sub> como solvente.

#### 3.3.9 – Espectroscopia de Impedância

As medidas para determinação das propriedades elétricas foram realizadas no equipamento HP 4192A LF *Impedance Analyzer* do Laboratório de Termohidrodinâmica do Departamento de Física da UFMG. As análises e obtenção dos dados foram realizadas no software Kaleida Graph, versão 3.6 de 26 de junho de 2003. As medidas de temperatura

foram realizadas pelo equipamento da marca Keithley, modelo740 *System Scanning Thermometer*. Para a resina reticulada e os compósitos, as medidas foram realizadas à temperatura ambiente obedecendo ao seguinte protocolo: amplitude de 1200 mV, freqüência mínima de 9 kHz e máxima de 13 MHz, com 150 pontos. Para o *buckypaper*, as medidas também foram realizadas à temperatura ambiente com o seguinte protocolo: amplitude de 100 mV, freqüência mínima de 0,01 kHz e máxima de 13 MHz, com 150 pontos.

**Preparação das amostras -** as amostras da resina epóxi reticulada e dos compósitos resina/*MWNT* e resina/*buckypaper* foram expostas a uma nuvem de ouro sublimado por 2 minutos, tempo suficiente para serem recobertas por camada do metal de aproximadamente 30 nm de espessura. O *buckypaper* foi cortado em tiras com 56 e 42 mm de comprimento, 2 mm de largura e 0,2 mm de espessura e colocados em dois dispositivos de Policloreto de Vinila (PVC) (FIG. 32).



**FIGURA 32** – a) Amostras de resina reticulada e compósitos; b) Dispositivo para contato com as amostras de resina reticulada e compósitos; c) Dispositivos com os *buckypapers*.

#### **3.3.10 – Flash Laser**

As medidas para determinação da condutividade térmica foram realizadas à temperatura ambiente utilizando bancada experimental do Laboratório de Medição de Propriedades Termofísicas do CDTN/CNEN. A bancada experimental consiste de um laser de  $CO_2$ , um porta amostra, um forno tubular e um termômetro de infravermelho. O laser de  $CO_2$  possui um comprimento de onda de 10,6  $\mu$ m, 25 W de potência com emissão contínua e diâmetro de 8 mm. As análises foram realizadas à temperatura ambiente com amostras de 2 mm de espessura e 8 mm de diâmetro. As faces das amostras da resina reticulada foram padronizadas com uma camada de aproximadamente 6,5  $\mu$ m de tinta preto fosco com valor de emissividade conhecida (0,938) (DEGUELDRE, C. et al, 1997). Já as faces das amostras dos compósitos não precisaram ser pintadas.

## 3.3.11 – Microscopia Óptica

As imagens de microscopia óptica foram obtidas com ampliação de 100x em um microscópio Laika modelo DMRXP, adaptado com uma câmera de infravermelho QIMAGING modelo QICAM 1394.

## 4 - Resultados e Discussões

#### 4.1 – Caracterização dos Materiais de Partida

Os resultados e discussões apresentados a seguir referem-se à caracterização inicial dos *MWNT*, da resina epóxi MY 750, do agente de cura HT 972 e do sistema epóxi (resina reticulada). Além disso, é apresentado um estudo para determinação da melhor relação estequiométrica resina/agente de cura e avaliado o efeito da adição de 10% em massa de acetona à resina epóxi com Phr 10.

#### 4.1.2 – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT)

#### 4.1.2.1 - Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica, combinada com outras técnicas, é uma ferramenta importante para avaliar o grau de pureza dos *MWNT*. A FIG. 33 apresenta as curvas TG e os ajustes das curvas DTG para a amostra de *MWNT* em atmosfera de ar sintético.



FIGURA 33 - Curvas TG/DTG dos MWNT em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C/min.

Pela curva TG observa-se um único estágio de decomposição da amostra em uma faixa de temperatura entre aproximadamente 500 e 650 °C, típica de decomposição de *MWNT* (TRIGUEIRO, J. P. C. et al, 2007). Quando se toma, entretanto, a derivada da curva TG

(curva DTG), observa-se a presença de pelo menos três estágios de decomposição com perda de massa. A primeira perda de massa em 572 °C (30,6%) foi atribuída à queima de nanotubos com maior número de defeitos estruturais. Esses tubos também foram observados por *MET* e evidenciados pelo alargamento e aumento na intensidade relativa da banda D e pela presença da banda D' na espectroscopia Raman, como mostrado mais adiante. A segunda e a terceira perdas de massa em 601 e 617 °C, respectivamente, foram atribuídas à queima dos *MWNT* com menor número de defeitos, sendo que a decomposição em 617 °C pode ser atribuída ainda à queima dos nanotubos de carbono com maior número de camadas concêntricas. O resíduo (2,6%) não foi analisado, mas pode estar associado à presença de impurezas residuais da matriz cerâmica e do catalisador, uma vez que os elementos Al (alumínio) e Fe (ferro) foram identificados na análise de *EDS* e *EDX* (como mostrado mais adiante). Não foram observados picos correspondentes à queima de carbono amorfo ou fulerenos, indicando a alta pureza do material (XU, J. M. et al, 2004).

#### 4.1.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Não foi possível identificar nas imagens da FIG. 34 a presença de impurezas caracterizadas pela análise termogravimétrica (TG/DTG). Em todas as ampliações há uma grande concentração de tubos, que estão organizados em feixes bem enovelados devido à interação de van der Waals entre os tubos e ao longo de todo tubo. Esta alta concentração de carbono foi observada na análise de *EDS* e quantificada por *EDX*.



FIGURA 34 - Imagens MEV para uma amostra bruta de *MWNT* obtidas nas ampliações (a) 5.000x; (b) 10.000x e (c) 20.000x.

#### 4.1.2.3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

As micrografias para a amostra de *MWNT* são apresentadas na FIG. 35. Observa-se que os *MWNT* estão agregados em emaranhados (FIG. 35-a; 35-b). Alguns tubos estão com as extremidades abertas (FIG. 35-b; 35-c) e apresentam defeitos estruturais em suas paredes externas (FIG. 35-c). Esta desordem estrutural foi caracterizada por análise termogravimétrica (TG/DTG) e espectroscopia Raman. Segundo Kim e colaboradores (2005) a presença de defeitos estruturais nos tubos provoca uma redução nos valores de condutividade elétrica dos compósitos resina/*MWNT*. Há resíduos de catalisador e de matriz cerâmica (FIG. 35-b; 35-c, setas vermelhas) que também foram observados por *EDS* e quantificados por *EDX*.



(a) (b) (c) FIGURA 35 – Imagens MET para a amostra bruta de *MWNT*. Destaque (pontilhados vermelho) em a) emaranhados; b) extremidades abertas; c) defeitos, as setas em a) partículas em c) defeitos.

#### 4.1.2.4 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta importante no estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono. Neste trabalho, utilizamos esta técnica para avaliar a desordem estrutural dos tubos. É apresentado na FIG. 36 o espectro Raman para a amostra de *MWNT*. Após o ajuste das curvas, observam-se três regiões espectrais; a primeira, em 1349 cm<sup>-1</sup> (banda D), e a terceira, em 1631 cm<sup>-1</sup> (banda D'), estão associadas à desordem estrutural dos tubos e estão presentes em vários materiais carbonáceos, a segunda em 1579 cm<sup>-1</sup> (banda G), representa o modo de estiramento tangencial da ligação C-C do grafite (FANTINI LEITE, C. 2005). Segundo Gojny e colaboradores (2006), o grau de grafitização avalia a qualidade estrutural dos tubos e pode ser calculado a partir da equação:

$$G = \frac{I_G}{I_G + I_D}.100$$
 (38),

onde  $I_G$  é a intensidade da banda G,  $I_D$  é a intensidade da banda D e G é o grau de grafitização que aumenta com a diminuição do número de defeitos. Neste caso, G = 56%, um valor relativamente baixo, mas esperado, uma vez que os *MWNT* utilizados nesta pesquisa foram produzidos por *CVD* e as temperaturas praticadas neste processo de síntese não permitem o crescimento de nanotubos bem grafitizados (DAI, H. 2000).



FIGURA 36 – Espectro Raman para a amostra de MWNT.

#### 4.1.2.5 - Microanálise por Espectroscopia de Energia Dispersiva

Através da análise por *EDS*, obtivemos informações qualitativas sobre a composição elementar dos *MWNT*, identificando impurezas como oxigênio, alumínio e ferro (FIG. 37).



FIGURA 37 – Microanálise para os MWNT

Idealmente, em uma amostra de nanotubos de carbono, apenas o sinal típico do carbono deveria ser observado. No entanto, mesmo em amostras com elevada pureza, a presença de elementos adsorvidos como o oxigênio ou de elementos relacionados à síntese, como por exemplo, o alumínio e o ferro podem ser detectados. Tais impurezas foram observadas por *MET*, no resíduo da análise térmica e quantificadas por *EDX*.

#### 4.1.2.6 - Microanálise por Fluorescência de raios X

A técnica de fluorescência de raios X determina quantitativamente a presença de elementos químicos. A TAB. 4 apresenta a composição química da amostra *MWNT*.

Elemento Químico	Concentração atômica / %
Al	0,217
S	0,073
Fe	0,050
Р	0,022
Ca	0,017
Si	0,012
С	99,608

TABELA 4 - Composição química dos MWNT

Os valores apresentados indicam alta concentração de carbono e baixa concentração de impurezas na amostra. As impurezas como oxigênio, ferro, alumínio (detectadas pelo ensaio de *EDS*) e o silício estão presentes na amostra geralmente na forma de óxidos (HERNADI, K. et al, 2003). A presença de todas essas impurezas incluindo o fósforo, cálcio e enxofre podem estar relacionadas ao processo de síntese. A alta concentração de carbono indica a alta pureza do material (mínimo de 95% de pureza informada pelo fabricante). Esses dados podem ser confirmados pela análise termogravimétrica, onde não foram observados picos correspondentes à queima das outras formas de carbono (carbono amorfo ou fulerenos).

#### 4.1.3 – Resina Epóxi MY 750 e Agente de Cura HT 972

#### 4.1.3.1 - Análise Termogravimétrica

A termogravimetria permitiu avaliar o perfil de decomposição das amostras da resina epóxi Araldite MY 750 (DGEBA) e do agente de cura HT 972. A FIG.38 apresenta as curvas TG/DTG em atmosfera de ar (FIG. 38-a) e de nitrogênio (FIG. 38-b) para a resina epóxi Araldite MY 750. Observa-se em ambas as FIG. (38-a e 38-b) que os estágios de

decomposição com perda de massa ocorrem em temperaturas próximas. Em atmosfera de ar (FIG. 38-a), ocorre uma decomposição bem significativa com perda de aproximadamente 93% em massa entre 184 e 384 °C e outra menos significativa com perda de aproximadamente 7% em massa entre 420 e 540 °C. Em atmosfera de nitrogênio (FIG. 38-b), ocorre uma decomposição significativa com perda de aproximadamente 85% em massa entre 211 e 346 °C e outra menos significativa entre 360 e 440 °C. Em ambas as atmosferas, a primeira perda de massa pode ser atribuída à decomposição da resina epóxi, sendo a segunda e a terceira perdas atribuídas à decomposição de impurezas presentes na amostra, uma vez que a resina é de uso comercial. O resíduo final presente em ambas as atmosferas não foi caracterizado.



FIGURA 38 - Curvas TG/DTG para a resina epóxi MY 750 em atmosfera de: a) ar sintético b) nitrogênio.

A FIG. 39 apresenta as curvas TG/DTG em atmosfera de ar (FIG. 39-a) e de nitrogênio (FIG. 39-b) para o agente de cura HT 972. Observa-se na curva TG (FIG. 39-a) três estágios de decomposição, o primeiro entre 170 e 330 °C, com perda de aproximadamente 85% em massa, o segundo e o terceiro entre 460 e 620 °C, com perda de aproximadamente 13,8% em massa. Na FIG. 39-b ocorreu apenas um estágio de decomposição entre 170 e 300 °C com perda de praticamente toda a sua massa. Em ambas as atmosferas, a primeira perda de massa pode ser atribuída à decomposição do agente de cura, sendo a segunda e a terceira perda em atmosfera de ar atribuída à decomposição de impurezas presentes na amostra, uma vez que o agente de cura também é de uso comercial.

Não foi possível uma análise mais detalhada da degradação térmica da resina epóxi e do agente de cura, já que o equipamento de análise térmica onde os ensaios foram realizados não está acoplado a um espectrômetro de massas ou a um FTIR e não foram encontrados na literatura científica dados que expliquem tais perdas de massa.



FIGURA 39 - Curvas TG/DTG para o agente de cura HT 972 em atmosfera de: a) ar sintético b) nitrogênio.

#### 4.1.3.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial

Para todas as medidas, a curva DSC corresponde à segunda varredura, a qual foi obtida com a finalidade de apagar a história térmica do material. As curvas *DSC* para a resina epóxi MY 750 (DGEBA) e para o agente de cura HT 972 são apresentados na FIG. 40. Para a resina epóxi MY 750 (FIG. 40-a), a temperatura de transição vítrea foi determinada em torno de -15 °C. Esse valor está bem próximo do valor experimental (-17 °C) obtido por Francis e colaboradores (FRANCIS, B. et al, 2006). Para o agente de cura HT 972 (FIG. 40-b), observou-se uma mudança no coeficiente angular da curva próximo a 148 °C, a qual está associada com a transição vítrea fornecidos pelo fabricante (entre 153 e 170 °C).



FIGURA 40 - Curvas DSC para a) resina epóxi MY 750; b) agente de cura HT 972.

## 4.1.3.3 - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

FTIR foi empregado para avaliar a estrutura química da resina epóxi MY 750 e do agente de cura HT 972, através da identificação dos seus respectivos grupos funcionais (FIG. 41 e 42). Para a resina epóxi (FIG. 41), a banda de absorção em 3490 cm<sup>-1</sup> (a) é atribuída ao estiramento simétrico da ligação O-H. As bandas de absorção entre 2870-3055 cm<sup>-1</sup> estão associadas ao estiramento das ligações C-H, sendo a banda em 3055 cm<sup>-1</sup> (b) atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático; em 2966 cm<sup>-1</sup> (c) atribuída ao estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo metila; em 2928 cm<sup>-1</sup> (d) atribuída ao estiramento assimétrico das ligações C-H do grupo metileno da cadeia alifática; em 2870 cm<sup>-1</sup> (e) atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do grupo metila (SILVERSTAIN, R. M.; ANDERSON, W. R., 1965). As bandas de absorção entre 1400 e 1600 cm<sup>-1</sup> (f, g, h, i) estão associadas ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel aromático (CHOI, J. et al, 2001). A banda de absorção em 1297 cm<sup>-1</sup> (j) está associada ao estiramento em fase das ligações C-C e C-O do anel epóxi. As bandas de absorção entre 1186-1246 cm<sup>-1</sup> (k. l) estão associadas à deformação assimétrica das ligações C-O do anel aromático. A banda de absorção em 1035 cm<sup>-1</sup> (m) é atribuída a deformação simétrica das ligações C-O da cadeia alifática. A banda de absorção em 916 cm<sup>-1</sup> (n) é atribuída ao estiramento assimétrico da ligação C-C que ocorre durante a contração da ligação C-O do anel epóxi (LAU, K-T. et al, 2005).



FIGURA 41 – Espectro no FTIR para a resina epóxi Araldite MY 750 (850 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

Para o agente de cura HT 972 (FIG. 42), as bandas de absorção entre 3414 e 3447 cm<sup>-1</sup> são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações N-H de aminas primárias (SILVERSTAIN, R. M.; ANDERSON, W. R., 1965). As bandas de absorção entre 3209 e 3337 cm<sup>-1</sup> (c, d) são atribuídas ao estiramento da ligação O-H, provavelmente proveniente de moléculas de água adsorvidas na amostra. A banda de absorção em 3032 cm<sup>-1</sup> (e) é atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático. As bandas de absorção entre 2826 e 2885 cm<sup>-1</sup> (f, g) são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações C-H do grupo metileno (SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. 1998). A banda de absorção em 1625 cm<sup>-1</sup> (h) é atribuída à deformação vibracional no plano da ligações N-H. As bandas de absorção entre 1400-1515 cm<sup>-1</sup> (i, j) são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel aromático (CHOI, J. et al, 2001). As absorções entre 1280-1317 cm<sup>-1</sup> (k, l) são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações C=H do anel aromático (CHOI, J. et al, 2001). A absorção em 812 cm<sup>-1</sup> (n) é atribuída à deformação fora do plano da ligação fora do plano da lig



FIGURA 42 - - Espectro no FTIR para o agente de cura HT 972 (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

### 4.1.3.4 – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear

Através dos espectros de <sup>1</sup>H-RMN e <sup>13</sup>C-RMN obtivemos informações da estrutura química do agente de cura HT 972 e da molécula de resina epóxi MY 750.



FIGURA 43 - Espectro <sup>1</sup>H-RMN para o agente de cura HT 972.

A FIG. 43 mostra o espectro <sup>1</sup>H-RMN do agente de cura HT 972. Os picos de ressonância em 6,9 e 6,5 ppm (a, b) estão associados aos prótons do anel aromático (C-H). O pico em 3,7 ppm (c) é atribuído aos prótons do grupo metileno (CH<sub>2</sub>) e o pico em 3,6 (d) está associado aos prótons do grupo amina (NH<sub>2</sub>) (SILVERTAIN, et al, 1965).



FIGURA 44 - Espectro <sup>13</sup>C-RMN para o agente de cura HT 972.
A FIG. 44 apresenta o espectro <sup>13</sup>C-RMN do agente de cura HT 972. Os picos de ressonância em 144 e 131 ppm (a, b) estão associados aos carbonos não protonados do anel aromático do grupo fenil (C-C, C-N). Os picos em 129 e 114 ppm (c) são atribuídos aos carbonos protonados dos anéis aromáticos (C-H). O pico em 40 ppm (d) está associado à ressonância do carbono do grupo metileno (CH<sub>2</sub>) (SILVERSTEIN R.M.; WEBSTER F.X. 1998).

A FIG. 45 apresenta o espectro <sup>13</sup>C-RMN da resina epóxi DGEBA MY 750. Todos os sinais de ressonância são atribuídos aos carbonos da estrutura da resina epóxi. Novamente, os picos em 157, 144 ppm (a, b) estão associados aos carbonos não protonados e os picos em 128 e 114 ppm (c, d) associados aos carbonos protonados do anel aromático do grupo Bisfenol A (C-C, C-H, C-O). O pico em 69 ppm (e) é atribuído aos carbonos da cadeia alifática ligados ao oxigênio (C-O). Os picos em 50 e 45 ppm (f, g) representam a ressonância dos carbonos do anel epóxi. O pico de ressonância em 42 ppm (h) é atribuído ao carbono quaternário da cadeia principal, e o pico em 32 ppm (i) é atribuído à ressonância dos carbonos do grupo metil (CH<sub>3</sub>) (HUANG, Y. P.; WOO, E. M. 2002).



FIGURA 45 - Espectro de <sup>13</sup>C-RMN para a resina epóxi MY 750.

Todos os sinais de ressonância da FIG. 46 são atribuídos aos prótons da estrutura da resina epóxi. Os picos em 7,1 e 6,8 ppm (a, b) correspondem aos prótons do anel aromático

do grupo bisfenol A (C-H). O pico em 1,6 ppm (h) é atribuído aos prótons do grupo metila (CH<sub>3</sub>). Todos esses grupos estão presentes em resinas epóxidicas qualquer que seja o grau de polimerização. Os picos entre 2,5 e 4,5 ppm (c, d, e, f, g) são característicos dos prótons do grupo glicidil terminal. A presença de um pequeno pico em 4,1 ppm (i) indica a presença de fragmentos alifáticos, que estão presentes em resinas epóxi contendo oligômeros com grau de polimerização (n > 0) (n = 0,1136). O aumento da massa molar da resina epóxi resulta na diminuição da intensidade dos picos relacionados ao grupo glicidil terminal. Como observado na FIG. 46, esses picos são de baixa intensidade, sugerindo uma resina epóxi de alta massa molar (GARCIA, F. G.; SOARES, B. G. 2003).



**FIGURA 46** – Esquerda) Espectro <sup>1</sup>H-RMN para a resina epóxi MY 750; Direita) Ampliação da região do espectro em 4.1 ppm.

#### 4.1.4 – Sistema Epóxi

### 4.1.4.1 - Determinação do Equivalente Peso Epóxi da Resina Epóxi Araldite MY 750

As resinas epóxi comerciais consistem em uma mistura de oligômeros com diversos valores de n (grau de polimerização). É muito importante determinar o valor médio de n, bem como o equivalente peso epóxi, a massa molar média e a funcionalização para que se possa estabelecer a melhor relação estequiométrica resina/agente de cura. Aqui, nós utilizamos a

ressonância magnética nuclear de próton (<sup>1</sup>H-RMN) para determinar esses parâmetros. Os cálculos são apresentados abaixo e os resultados na TAB. 5.

$$R_p = \frac{I_2}{I_1} \qquad \qquad R_p = \frac{(2,0043 + 2,0000)}{(0,8886 + 0,8936 + 0,9146)} = 1,4848$$

 $I_2$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos anéis aromáticos e  $I_1$  corresponde à soma das integrais dos picos relacionados aos prótons dos grupos epóxi.

$$R_t = \frac{I_{2t}}{I_{1t}} \qquad \qquad R_t = \frac{8}{3} = 1,3333$$

 $I_{2t}$  representa o número de prótons dos anéis aromáticos e  $I_{1t}$  representa o número prótons dos dois grupos epóxi.

O grau de polimerização é dado por:

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \qquad \qquad n = \frac{(1,4848 - 1,3333)}{1,3333} = 0,1136$$

a funcionalidade é obtida substituindo os valores de  $R_p$ ,  $R_t$  e *n* na equação:

$$F = \frac{1}{R_p} \cdot (R_t \cdot (n+1)) \qquad \qquad F = \frac{1}{1,4848} \cdot (1,3333 \cdot (0,1136+1)) = 2$$

a massa molar média é obtida substituindo o valor de *n* na equação teórica:

$$\overline{Mn} = 284n + 340$$
  $\overline{Mn} = 284x0,1136 + 340 = 372,2 \text{ g.mol}^{-1}$ 

e o equivalente peso epóxi (EEW) é obtido substituindo  $\overline{Mn}$  e F na equação:

$$EEW = \frac{\overline{Mn}}{F}$$
  $EEW = \frac{372,1 \text{ g/mol}}{2} = 186,1 \text{ g.eq}^{-1}$ 

TABELA 5 - I	Propriedades da	resina epóxi	MY 750
--------------	-----------------	--------------	--------

$\overline{Mn}$ <b>g.mol</b> <sup>-1</sup>	EEW g/eq <sup>-1</sup>	Grau de Polimerização ( <i>n)</i>	Funcionalidade	Viscosidade (mPas)	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
372,2	186,1	0,1136	2	12.000-16.000*	1,16*

\* Dados fornecidos pelo fabricante

#### 4.1.4.2 - Relação Estequiométrica para Resina Epóxi/Agente de Cura

Os cálculos para a amostra com Phr 26,6 são apresentados abaixo e os resultados para as amostras com Phr 10, 15, 20 e 53,2 são apresentados na TAB. 6. Para a relação estequiométrica (N):

$$N = \frac{N^{\circ} de \ mol \ DDM}{N^{\circ} de \ mol \ DGEBA} \qquad \qquad N = \frac{0.0134}{0.0268} = 0.5$$

para o peso equivalente em hidrogênio ativo:

$$PEHA = \frac{\text{Massa Molar da Amina}}{\text{Número de H Ativos}} PEHA = \frac{198,3 \text{ g/mol}}{4} = 49,6 \text{ g/mol}$$

para o Phr (partes em peso do agente de cura para cem partes de resina):

$$Phr_{A\min a} = \frac{PEHAX100}{EEW}$$
  $Phr_{A\min a} = \frac{49.6 \text{ g/mol}X100}{186.1 \text{ g/mol}} = 26.6$ 

**TABELA 6** – Relações estequiométricas entre a resina epóxi (DGEBA) e o agente de cura (DDM)

N para	Nº Mol	Nº Mol	DEILA	Phr	%	%
DGEBA	DDM	DGEBA	гепа	DDM	DDM	DGEBA
0,20	0,0050	0,0268	18,6	10,0	9,1	90,9
0,30	0,0076	0,0268	27,9	15,0	13,0	87,0
0,40	0,0100	0,0268	37,2	20,0	16,6	83,4
1,00	0,0268	0,0268	99,2	53,2	34,7	65,3

#### 4.1.4.3 – Análise Termogravimétrica

As FIG. 47 e 48 apresentam as curvas TG/DTG em atmosfera de ar e de nitrogênio para a resina epóxi após o procedimento de cura. Os dados com as perdas de massa e as temperaturas de decomposição em atmosfera de ar são apresentados na TAB. 7. Observa-se que em ambas as atmosferas o comportamento de decomposição térmica para todas as concentrações testadas é bem diferente. Avaliando os resultados obtidos em atmosfera de ar (FIG. 47-a; 47-b), percebe-se na curva TG que a primeira perda de massa ocorre entre 100 e 320 °C. Nesse intervalo de temperatura, a curva DTG apresenta pequena variação na intensidade dos picos, indicando menor perda de massa para a resina com Phr 10 (5%). Para todas as misturas, os picos de decomposição de massa nessa região estão entre 276 e 293 °C. Esta perda de massa é atribuída à volatilização de segmentos de baixa massa molar que não se reticularam durante o processo de cura (LOSS, M. R. et al, 2008). A segunda perda de massa

ocorre entre 320 e 460 °C. Observa-se na curva DTG que os picos de decomposição de massa nessa região estão entre 366 e 385 °C. A terceira perda de massa ocorre entre 460 e 640 °C. Observa-se na curva DTG uma variação na intensidade dos picos, que nessa região estão entre 534 e 556 °C. Estes dois últimos estágios de perda de massa são atribuídos à decomposição de segmentos de alta massa molar, formados a partir da reticulação da resina epóxi (LOSS, M. R. et al, 2008). A partir desses dados, verificou-se que a resina epóxi com Phr 10 apresentou as maiores temperaturas de decomposição para as substâncias de alta massa molar (material reticulado), perdendo 95% de sua massa neste intervalo de temperatura.



FIGURA 47 - Curvas TG/DTG em atmosfera de ar sintético para a resina epóxi após o procedimento de cura.

Em atmosfera de nitrogênio (FIG. 48), observa-se nas curvas TG (FIG. 48-a) e DTG (FIG. 48-b) dois estágios com perda de massa para as amostras com Phr 10, 20 e 53,2 e apenas um estágio para a amostra com Phr 15. Para as amostras com Phr 10 e 20, a primeira perda de massa ocorre entre 244 e 346 °C com pico de decomposição de massa observado na curva DTG em 295 °C. Esta perda de massa é atribuída à volatilização de segmentos de baixa massa molar que não se reticularam durante o processo de cura (LOSS, M. R. et al, 2008). Para a amostra com Phr 53,2 a primeira perda de massa ocorre entre 120 e 170 °C, com pico de decomposição de massa observado na curva DTG em 129 °C. Esta perda de massa observado na curva DTG em 129 °C. Esta perda de massa pode ser atribuída ao excesso de agente de cura presente na amostra. Já o segundo estágio de perda de massa para as amostras com Phr 10, 20, 53,2 e o primeiro para a amostra com Phr 15 ocorre entre 320 e 580 °C. Essa perda de massa é atribuída à decomposição de segmentos de alta massa molar, formados a partir da reticulação da resina epóxi (LOSS, M. R. et al, 2008).



FIGURA 48 - Curvas TG/DTG para a resina epóxi após o procedimento de cura em atmosfera de nitrogênio.

**TABELA** 7 – Perdas de massa e temperaturas de decomposição em atmosfera de ar para a resina epóxi reticulada com Phr 10, 15, 20 e 53,2.

Resina	1ª Perda de massa %	Temperatura °C	2ª Perda de massa %	Temperatura °C	3ª Perda de massa %	Temperatura °C
Phr 10	5	282	60	385	35	556
Phr 15	7	285	45	366	48	550
Phr 20	13	293	41	366	46	543
Phr 53,2	6	276	42	367	52	534

#### 4.1.4.4 – Calorimetria Exploratória Diferencial

As Curvas *DSC* para as amostras de resina epóxi reticuladas com Phr entre 10 e 53,2 são apresentados na FIG. 49. Observa-se nas FIG. 49-a; 49-b; 49-c que não ocorreu variação significativa nas temperaturas de transição vítrea para as amostras com Phr 10, 15 e 20. Esses valores estão bem próximos dos encontrados na literatura (TARIFA, S.; BOUAZIZI, A. 1997). Já a amostra com Phr 53,2 (FIG. 49-d) apresentou uma redução expressiva no valor de transição vítrea quando comparada com as outras amostras. A diminuição da estabilidade térmica nessa relação estequiométrica pode estar relacionada ao excesso de agente de cura presente na amostra.

A partir dos resultados obtidos através da análise termogravimétrica (TG/DTG) e da calorimetria exploratória diferencial, verificou-se que a resina epóxi com Phr 10 possui as maiores temperaturas de decomposição para os segmentos de alta massa molar (material



FIGURA 49 - Curvas DSC para resina epóxi reticulada com Phr a) 10; b) 15; c) 20; d) 53,2.

#### 4.1.4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das superfícies de fratura para as amostras com Phr 10, 15, 20 e 53,2 na ampliação de 1000x é apresentada na FIG. 50. As amostras foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido que induz a uma fratura frágil do sistema.

De um modo geral, a resina epoxídica apresenta fratura frágil (característica de fraturas sob nitrogênio liquido) e o aspecto da fratura tem uma aparência lisa com linhas contínuas de propagação de trincas (MARIA VERDELLI ROMÃO B. 2004). Observa-se nas micrografías que há uma diferença significativa na rugosidade das superfícies de fratura quando se compara a amostra com Phr 10 (FIG. 50-a) que possui a superfície bem mais lisa, com as outras amostras (FIG. 50-b, 50-c e 50-d) que possuem as superfícies mais rugosas. O aumento na rugosidade em regiões de topografia irregular indica que ocorreu algum nível de deformação plástica no material (MARIA VERDELLI ROMÃO B. 2004; LOSS, M. R. et al, 2008). Este efeito pode estar relacionado ao grau de reticulação do sistema.



FIGURA 50 - Imagens de MEV para as amostras de resina epóxi com Phr: a) 10; b) 15; c) 20; d) 53,2.

#### 4.1.5 – Efeito da Adição de 10% em massa de Acetona à Resina Epóxi

A adição de 10% em massa de acetona na resina epóxi teve como objetivo diminuir sua viscosidade e melhorar a dispersão dos *MWNT*. A grande dificuldade encontrada nesta prática é a remoção parcial ou completa do solvente. Dependendo da concentração, o solvente pode influenciar no processo de cura da resina epóxi, comprometendo suas propriedades térmicas e mecânicas (LOOS et al, 2008).

## 4.1.5.1 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A FIG. 51 apresenta o espectro de infravermelho para a resina epóxi pura (DGEBA) e processada com acetona com diversos tempos de extração do solvente. Observa-se que o tempo de extração do solvente variou de 24 a 168 horas e que apenas a resina epóxi com tempo de extração em 24 horas apresentou uma banda de absorção de pequena intensidade em 1715 cm<sup>-1</sup>. Essa banda de absorção é atribuída ao estiramento da ligação C=O também presente no espectro da acetona (SILVERSTEIN R.M.; WEBSTER F.X. 1998). Assim, a partir de 30 horas de extração já seria suficiente para a remoção do solvente.



**FIGURA 51** – Espectro no infravermelho para a resina epóxi MY 750 pura (DGEBA), para acetona, e para a resina epóxi MY 750 (DGEBA) processada com 10% em massa de acetona com tempo de extração de 24, 30, 42, 72 e 168 horas.

#### 4.1.5.2 - Análise termogravimétrica

A FIG. 52 apresenta as curvas TG (FIG. 52-a) e DTG (FIG. 52-b) em atmosfera de ar sintético para o sistema epóxi sem acetona com Phr 10 (puro) e para o sistema epóxi processado com 10% em massa de acetona com o mesmo Phr em vários tempos de extração do solvente.



**FIGURA 52** – Curvas TG (a) e DTG (b) para a resina epóxi reticulada (Phr 10 - pura) e para a resina processada com 10% em massa de acetona com tempo de extração de 24, 30, 42, 72 e 168 horas.

Os resultados obtidos a partir das curvas TG/DTG indicam que tanto para o sistema epóxi puro como para os processados com acetona ocorreram três eventos com perda de massa. A TAB. 8 apresenta tais valores e a FIG. 52 apresenta os gráficos com as temperaturas de transição vítrea.

Sistema Epóxi	1ª Perda de massa %	Temperatura °C	2ª Perda de massa %	Temperatura °C	3ª Perda de massa %	Temperatura °C
Puro	5	282	60	385	35	556
24h	12,3	300	52,7	374	35	550
30h	12	298	54	381	34	550
42h	10	290	56	381	34	550
72h	16	305	44	376	40	544
168h	14	288	53,4	383	32,6	500

**TABELA 8** – Perda em massa e transição vítrea para o sistema epóxi puro com Phr 10 e para os sistemas processados com 10% em massa de acetona com tempo de extração de 24, 30, 42, 72 e 168 horas.

Verificou-se que as amostras processadas com acetona têm um perfil de perda de massa diferente quando comparadas à curva TG para o sistema epóxi puro. Para estas amostras, a primeira perda de massa é bem maior, refletindo o menor grau de reticulação. Hong e Wu também observaram este efeito em amostras de resina epóxi sob a influência de solventes como acetona, tolueno e THF (HONG, S. G.; WU, C. S. 2000). Já o sistema epóxi puro possui melhor estabilidade térmica nas outras faixas de temperatura, sendo 95% da perda de sua massa atribuída a segmentos de alta massa molar formados durante o processo de cura (LOOS et al, 2002). Observa-se também que praticamente não ocorreu variação na temperatura de transição vítrea, exceto para as amostras com tempo de extração de solvente em 72 e 168 horas. Este fato sugere que o processo de reticulação da resina foi afetado devido ao elevado tempo de exposição das amostras, sob vácuo, a uma temperatura de 70 °C.



**FIGURA 53** - Curvas *DSC* para: a) sistema epóxi puro com Phr 10 e com 10% em massa de acetona para o tempo de extração: b) 24 horas; c) 30 horas; d) 42 horas; e) 72 horas; f) 168 horas

#### 4.1.5.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das superfícies de fratura para as amostras com Phr 10 processadas com e sem acetona nas ampliações de 1000x (a, f), 2000x (b, c) e 3000x (d, e) é apresentada nas micrografias da FIG. 54. As amostras foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido que induz a uma fratura frágil do sistema.



**FIGURA 54** - Imagens *MEV* para as amostras de resina epóxi sem acetona (a) e com tempo de extração de solvente em 24 horas (b), 30 horas (c), 42 horas (d), 72 horas (e) e 168 horas (f).

Apesar das micrografias não estarem com as mesmas ampliações, é possível observar o aumento da rugosidade nas superfícies de fratura das amostras processadas com 10% em massa de acetona (b, c, d, e, f). De acordo com Loss e colaboradores (2008), a adição de acetona à resina epóxi altera o comportamento de fratura das amostras de frágil (amostra processada sem acetona) para dúctil (amostras processada com acetona), indicando que ocorreu a deformação plástica no material (MARIA VERDELLI ROMÃO B. 2004).

Diante dos resultados, e para efeito de estudo comparativo, avaliaremos a condutividade térmica dos compósitos manufaturados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de *MWNT* dispersos aleatoriamente em resina epóxi pura e processados com 10% em massa de acetona com tempo de extração do solvente em 30 horas.

#### 4.2 - Caracterização dos Compósitos

Os resultados e discussões apresentados a seguir referem-se à caracterização i) dos compósitos manufaturados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de *MWNT* dispersos aleatoriamente em resina epóxi; ii) em resina epóxi com 10% em massa de acetona; iii) dos *buckypapers;* iv) e dos compósitos resina epóxi/*buckypaper*. São apresentadas também as metodologias para determinação da massa específica, os cálculos e os gráficos do calor específico (c<sub>p</sub>), que são parâmetros importantes para determinação da condutividade térmica da resina epóxi pura e dos compósitos.

#### 4.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das superfícies de fratura para os compósitos reforçados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de *MWNT* nas ampliações de 15000x (a, b, c) (processados com acetona), 5000x (d) e 30000x (e, f) (processados sem acetona) são apresentadas na FIG. 55. As amostras foram fraturadas utilizando nitrogênio líquido que induz a uma fratura frágil do sistema.



**FIGURA 55** - Imagens MEV para a superfície de fratura de compósitos processados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de MWNT, manufaturados com acetona (a, b, c) e sem acetona (d, e, f).

Apesar das micrografias não estarem com as mesmas ampliações, é possível observar na superficie uma pobre dispersão dos feixes de *MWNT* nos dois sistemas. Embora a carga de *MWNT* esteja bem acima do limite de percolação elétrica (BRYNING, M. B. et al, 2005; SANDLER, J. et al, 1999) não se observa na superfície uma maior conectividade entre os feixes, que estão localizados apenas em algumas regiões das amostras. Neste caso, a falta de percolação entre os tubos pode prejudicar a condução térmica e elétrica nos compósitos.

A FIG. 56 apresenta as micrografias dos *buckypapers* processados com 20 e 40mg de *MWNT* nas ampliações de 10000x (a, b, d, e), 300x (c, f), e para o compósito resina epóxi/*buckypaper* (4% de *MWNT*) nas ampliações de 300x (g), 10000x (h) e 15000x (i).



**FIGURA 56** – Imagens *MEV* para os buckypapers (superior) processados com 20 mg (a, b, c) de *MWNT*; (centro) processados com 40 mg (d, e, f) de *MWNT*; (inferior) compósito resina epóxi/*buckypaper* processado com 4% em massa *MWNT*.

Não há diferença significativa na morfologia dos *buckypapers* processados com 20 e 40 mg de *MWNT*, exceto para a espessura das folhas (FIG. 56-c, 56-f). Observa-se que há uma distribuição uniforme dos feixes que formam uma rede bem emaranhada (FIG. 56-a, 56-b, 56-d, 56-e). Não é possível identificar resíduo de surfactante (Triton-X) nas imagens. Observa-se ainda que o *buckypapaer* está bem impregnado (FIG. 56-h, 56-i) e distribuído uniformemente pela resina epóxi (FIG. 56-g).

#### 4.2.2 – Determinação da Massa Específica

Os resultados apresentados a seguir são para a resina epóxi pura, mas o mesmo procedimento foi adotado para os compósitos. Os cálculos com as respectivas incertezas de medição estão apresentados no Apêndice A.

Pelo método de penetração/imersão com Xylol determinamos que a massa específica da resina pura é 1,20 g.cm<sup>-3</sup> e pelo método geométrico é de 1,18 g.cm<sup>-3</sup>. Como os valores estão relativamente próximos, adotamos neste trabalho o valor de 1,18 g.cm<sup>-3</sup> que está mais próximo do valor informado pelo fabricante que é de 1,16 g.cm<sup>-3</sup>.

#### 4.2.3 – Determinação do Calor Específico

Os gráficos bem como os cálculos para determinação do calor específico da resina pura, dos compósitos e dos *buckypapers* são apresentados abaixo.

#### 4.2.3.1 – Calor Específico para o Sistema Epóxi



FIGURA 57 – Curvas DSC para o calor específico da safira e do sistema epóxi.

$$\frac{dQ}{dt_{(amostra)}} = -0,3942$$
  

$$\frac{dQ}{dt_{(safira)}} = -0,1122$$
  

$$C_{p(Safira)} = 778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor teórico)}$$
  

$$C_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$$
  

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$

$$\left(\frac{0,3942}{0,3942+0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right) \cdot 1.1473 = 606,2 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

# 4.2.3.2 - Calor Específico para os Compósitos Contendo 0,1 e 1% em Massa de *MWNT* Manufaturados com 10% em Massa Acetona.



**FIGURA 58** - Curvas *DSC* para o calor específico: a) compósito com 0,1% em massa de *MWNT*; b) compósito com1% em massa de *MWNT*, manufaturados com 10% em massa de acetona.

#### Compósito 0,1% em massa de MWNT

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2483$$
  
 $dQ/dt_{(safira)} = -0,1122$   
 $c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$ 

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
$$\left(\frac{0,2483}{0,2483+0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 536,4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

#### Compósito 1% em massa de MWNT

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2538$$
  
 $dQ/dt_{(safira)} = -0,11216$   
 $c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$ 

$$f_c = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$

$$\left(\frac{0,2538}{0,2538+0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 540,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

4.2.3.3 - Calor Específico para os Compósitos Contendo 0,1, 0,5 e 1% em Massa de *MWNT* Manufaturados sem Acetona.

Compósito 0,1% em massa de MWNT



FIGURA 59 - Curva *DSC* para o calor específico do compósito com 0,1% em massa de *MWNT* manufaturado sem acetona.

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2461$$
  

$$dQ/dt_{(safira)} = -0,11216$$
  

$$c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$$
  

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
  

$$\left(\frac{0,2461}{0,2461+0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 534,9 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

#### Compósito 0,5% em massa de MWNT



FIGURA 60 - Curva *DSC* para o calor específico do compósito com 0,5% em massa de *MWNT* manufaturado sem acetona.

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2507$$
  

$$dQ/dt_{(safira)} = -0,1122$$
  

$$c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$$
  

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
  

$$\left(\frac{0,2507}{0,2507 + 0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 538,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

#### Compósito 1% em massa de MWNT



FIGURA 61 - Curva *DSC* para o calor específico do compósito com 1% em massa de *MWNT* manufaturado sem acetona.

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2493$$
  

$$dQ/dt_{(safira)} = -0,11216$$
  

$$c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$$
  

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
  

$$\left(\frac{0,2493}{0,2493 + 0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 537,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

## 4.2.3.4 – Calor Específico para os Compósitos Resina/*Buckypapers* contendo 2 e 4% em Massa de *MWNT*.



**FIGURA 62** - Curvas *DSC* para o calor específico dos compósitos resina/*bukypapers*: a) com 2% em massa de *MWNT*; b) com 4% em massa de *MWNT*.

#### Compósito resina/buckypaper com 2% em massa de MWNT

$$dQ/dt_{(amostra)} = -0,2574$$
  
 $dQ/dt_{(safira)} = -0,11216$   
 $c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$ 

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
$$\left(\frac{0,2574}{0,2574+0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right) \cdot 1,1473 = 542,4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

#### Compósito resina/buckypaper com 4% em massa de MWNT

$$\frac{dQ/dt_{(amostra)}}{dQ/dt_{(safira)}} = -0,2695$$
  

$$\frac{dQ/dt_{(safira)}}{dQ/dt_{(safira)}} = -0,11216$$
  

$$c_{p(Safira)} = 678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \text{ (valor medido)}$$
  

$$f_{c} = \frac{778,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}} = 1,1473$$
  

$$\left(\frac{0,2695}{0,2695 + 0,1122}\right) = \left(\frac{c_{P(amostra)}}{678,8 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}}\right).1,1473 = 550,0 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

#### 4.2.4 – Condutividade Elétrica

Os modelos para o comportamento dielétrico dos polímeros são baseados em combinações de resistências (*R*) e capacitâncias (*C*) em série ou em paralelo de forma que possam representar todos os mecanismos que contribuem para a resposta dielétrica desses materiais (NUCCI, A. M. 2005). Assim, as respostas dielétricas para os potenciais (AC) aplicados aos sistemas testados podem ser representadas por circuitos elétricos. Os modelos elétricos obtidos a partir de uma equação universal para os ajustes das impedâncias e ângulos de fase, bem como os circuitos equivalentes, para as três diferentes respostas observadas para os compósitos aqui estudados são apresentados abaixo:

1 - Modelo elétrico e circuito equivalente (FIG. 63) para o sistema epóxi, para os compósitos contendo 0,1 e 1% em massa de *MWNT* e para o compósito resina/*buckypaper* contendo 2% em massa de *MWNT* (A-1).

$$iL\omega + \frac{1}{D(i\omega)^a + g\frac{i\alpha\omega}{1 + i\omega\tau}}$$
(39),

onde D é a impedância de eletrodo e L a indutância de corrente externa.



**FIGURA 63** – Circuito equivalente para o sistema epóxi puro, para os compósitos contendo 0,1 e 1% em massa de *MWNT* e para o compósito resina/*buckypaper* contendo 2% em massa de *MWNT (A-1)*.  $C_D$  é a capacitância de Debye e  $R_D$  a resistência de Debye.

2 - Modelo elétrico e circuito equivalente (FIG. 64) para o compósito contendo 0,5% em massa de *MWNT* e para o compósito resina/*buckypaper* contendo 4% em massa de *MWNT* (A-2).

$$iL\omega + \frac{1}{\frac{1}{R_{\Omega}} + g\frac{i\alpha\omega}{L + i\omega\tau}} + \frac{1}{D(i\omega)^{a}}$$
(40),

onde D é a impedância de eletrodo,  $R_{\Omega}$  é a resistência Ôhmica e L a indutância de corrente externa.



**FIGURA 64** – Circuito equivalente para o compósito contendo 0,5% em massa de *MWNT* e para o compósito resina/*buckypaper* contendo 4% em massa de *MWN* (A-2). C<sub>D</sub> é a capacitância de Debye e  $R_D$  a resistência de Debye.

3 - Modelo elétrico e circuito equivalente (FIG. 65) para o *buckypaper* manufaturado com 40mg/l de *MWNT* nas dimensões A3 -  $42x2x0,2(10^{-3}m)$  e A4 -  $56x2x0,2(10^{-3}m)$ .

$$\frac{\frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{iL\omega}} + \frac{1}{\frac{1}{R_{\Omega}} + g\frac{i\alpha\omega}{L + i\omega\tau}} + \frac{1}{D(i\omega)^a}}{(41)},$$

onde D é a impedância de eletrodo,  $R_{\Omega}$  é a resistência ôhmica,  $R_1$  a resistência de entrada do sistema de medida e *L* a indutância de corrente externa.



**FIGURA 65 -** Circuito equivalente para o *buckypaper* manufaturado com 40mg/l de *MWNT* A-3 e A-4.  $C_D$  é a capacitância de Debye e  $R_D$  a resistência de Debye.

Nota-se que  $C_D$  e  $R_D$  estão presentes em todos os circuitos equivalentes. Esses parâmetros indicam uma resposta dielétrica da matriz, que não está relacionada à condução ôhmica. Só há condução ôhmica nos sistemas relacionadas aos circuitos equivalentes 2 e 3.  $R_I$  e *L* indicam a ocorrência de fenômenos físicos externos provenientes da entrada do equipamento de medida e dos diferentes dispositivos utilizados para as medidas elétricas (FIG. 32-b, 32-c).

Os diagramas de impedância e ângulo de fase foram ajustados conforme os modelos teóricos acima citados utilizando o programa Mathcad 11 Enterprise edição 2003 (Apêndice B). Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo:

Parâmetros	Resina	Compósitos / % <i>MWNT</i> )			Compósitos buckypaper		buckypaper	
	-	0,1	0,5	1	A-1	A-2	A-3	A-4
Fator							5	5
geométrico	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025	$1 \times 10^{-5}$	7,1x10 <sup>-5</sup>
( <i>A/L</i> ) m								
Constante	$4 \times 10^{-10}$	$4x10^{-10}$	$1 \times 10^{-9}$	$4 \times 10^{-10}$	$4 x 10^{-10}$	$1 \times 10^{-9}$	$9 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
dielétrica ( $\alpha$ )			11110				<i>,</i> ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	,
Constante							7	7
dielétrica	44	44	161	45	45	129	1x10′	1,2x10′
relativa (K)								
Tempo de	_	_	_	_	_	-	$1 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$
relaxação ( $ au$ ) s								-,
Resistência	$8x10^{4}$	$8x10^{4}$	$5x10^{3}$	$8x10^{4}$	$8x10^{4}$	$5x10^{3}$	$9,6x10^{1}$	$1,04 \times 10^2$
$(R) \Omega$							,	,
Resistividade	$2x10^{3}$	$2x10^{3}$	$5x10^{2}$	$2x10^{3}$	$2x10^{3}$	$1,3x10^{2}$	$9x10^{-4}$	$7x10^{-4}$
$(\rho) \Omega.m$						,		
Condutividade $(-) \subseteq -1^{-1}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$2x10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$8x10^{-3}$	$1,1x10^{3}$	$1,4x10^{3}$
$(\sigma)$ S.m								ŗ
Capacitancia (C) F	3x10 <sup>-11</sup>	3x10 <sup>-11</sup>	4x10 <sup>-10</sup>	3x10 <sup>-11</sup>	3x10 <sup>-11</sup>	$2x10^{-11}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$

TABELA 9 – Propriedades elétricas para a resina reticulada, compósitos e buckypaper

O fator geométrico (A/L - área do material/pela distância entre os eletrodos) é um parâmetro importante na determinação das propriedades elétricas. Nota-se que para a resina reticulada e para os compósitos este fator é o mesmo, pois ele está limitado às dimensões do molde utilizado. Ao contrário, a variação deste fator para os *buckypaper* foi intencional, visando avaliar se o comprimento influencia suas propriedades elétricas. Para o *buckypapers,* os valores elevados para constante dielétrica indicam a alta polarização do material. Como o tempo de relaxação também é alto, há limitações em expor este material a freqüências acima de 10 MHz (altas freqüências). Neste caso, a elevada dissipação devido à relaxação dielétrica não permite que ocorra a polarização, pois o campo elétrico se comporta como se estivesse no vácuo. Quanto à condutividade elétrica ( $\sigma$ ), os compósitos nas concentrações de 0,1 e 1% em massa de *MWNT* e o compósito resina *buckypaper* (A-1) tiveram o comportamento idêntico

ao da resina reticulada. Nesses sistemas, o valor da ordem de  $10^{-4}$  para a condutividade elétrica não está relacionado à condução ôhmica, mas a um componente dissipativo de cargas livres. Essa condutividade elétrica depende diretamente da freqüência que é aplicada ao sistema, sendo típica de materiais desorganizados. Já os compósitos contendo 0,5% em massa de *MWNT* e o compósito resina/*buckypaper* (A-2) apresentaram um aumento de uma ordem de grandeza nos valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) devido à possível percolação dos tubos na matiz polimérica. Antes de avaliar os valores de condutividade elétrica dos *buckypapers* (A-3 e A-4), é necessário comparar sua resistividade ( $\rho$ ) por unidade de comprimento como segue abaixo:

$$R = \frac{\rho l}{A} \Longrightarrow \frac{R}{l} = \frac{\rho}{A} \tag{42}$$

Como A é a área da seção reta que é igual para as duas amostras (A-3 e A-4), tem-se que:

$$\frac{R}{l} = \rho \tag{43}$$

Substituindo os valores na equação, temos:

$$\frac{R_{A1}}{l_1} = \frac{9.6 \cdot 10^1 \Omega}{4.2 \cdot 10^{-2} m} = 2.3 \cdot 10^3 \Omega . m^{-1}$$
$$\frac{R_{A2}}{l_2} = \frac{1.04 \cdot 10^2 \Omega}{5.6 \cdot 10m} = 1.9 \cdot 10^3 \Omega . m^{-1}$$
$$\frac{R_{A2}}{l_2} < \frac{R_{A1}}{l_1} \Longrightarrow \rho_2 < \rho_1$$

Portanto, a resistividade por unidade de comprimento para a amostra A-4 é menor, sendo esse melhor condutor elétrico que a amostra A-3. Os altos valores de condutividade elétrica observados nas duas amostras estão uma ordem de grandeza menor que os valores descritos na literatura para o carbono grafite  $(2x10^4 \text{ S.m}^{-1})$  (VOGEL, F. L. 1977), e para os *buckypapers* manufaturados com *SWNT* e *MWNT* (WANG, S. 2005; KANDAMBALA, R. S. 2003). O surgimento de uma capacitância de eletrodo  $(1.10^{-3} \text{ F, para as duas amostras})$  no circuito equivalente (FIG. 65) indica a presença de cargas livres nas superfícies dos

*buckypapers*, pois o expoente (*a*) no modelo elétrico é igual a 1. Este fenômeno de superfície (na ordem de 36 nm) pode indicar presença de surfactante nas amostras.

$$C = 10^{-3} F = \frac{\varepsilon A}{d}$$
$$d = \frac{\varepsilon A}{C} = \frac{9,1.10^{-5} \times 4.10^{-7}}{1.10^{-3}} = 36 \, nm$$

Como o expoente (*a*) no modelo elétrico da resina reticulada e de todos os compósitos é diferente de 1, a capacitância observada é característica da geometria fractal do eletrodo (presença de porosidade).

Diante dos resultados obtidos, conclui-se que não seria possível medir a condutividade elétrica em corrente DC, porque a impedância de todos os sistemas avaliados seria infinita, dado os efeitos induzidos pelas impedâncias de eletrodo. Os valores de condutividade elétrica em corrente AC obtidos para todos os sistemas testados estão próximos dos valores descritos na literatura (SANDLER, J. et al, 1999; ALLAOUI, A. et al, 2003; WANG, S. 2005: MOISALA, A. 2006;) e acima de 10<sup>-6</sup> S.m<sup>-1</sup> que é o valor mínimo desejável para dissipar carga eletrostática (MARTIN, C. A. et al, 2005).

#### 4.2.5 – Condutividade Térmica

A TAB. 10 apresenta os valores da difusividade e condutividade térmica, com índice de confiança de 95%, para a resina pura, para os compósitos processados com e sem acetona e para os compósitos resina/*buckypaper*.

	0/	Magga	1	Difusi	Difusividade		Condutividade	
	70 E		Calor	Térm	ica (α)	Térmica ( <i>k</i> ) W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		
Amostra	Em	Especifica	Específico	m	<sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>			
	Massa	( <i>ρ</i> )	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>		U95%	Valor	U95%	
	MWNT	kg.m <sup>-3</sup>		Valor	(GUF)		(GUF)	
Desine Dure	-	1182	606,2	0,17	0,01	0,12	0,01	
<b>Resina Pura</b>	-	1182	606,2	0,18	0,01	0,13	0,01	
Comnésito	0,1	1150	536,4	0,11	0,01	0,07	0,01	
(A astana)	0,5	1130	538,0	0,12	0,01	0,07	0,01	
(Acetona)	1,0	1140	540,0	0,13	0,01	0,08	0,01	
	0,1	1159	534,9	0,12	0,01	0,07	0,01	
Commército	0,1	1159	534,9	0,12	0,01	0,07	0,01	
Composito	0,5	1130	538,0	0,11	0,01	0,07	0,01	
(Sem	0,5	1130	538,0	0,12	0,01	0,07	0,01	
Acetona)	1,0	1140	537,0	0,12	0,01	0,08	0,01	
	1,0	1140	537,0	0,11	0,01	0,07	0,01	
Compágito	2,0	1130	542,4	0,11	0,01	0,07	0,01	
Composito Bachun an ar	4,0	1130	550,0	0,13	0,01	0,08	0,01	
Buckypaper	4,0	1130	550,0	0,13	0,01	0,08	0,01	

**TABELA 10** – Calor específico, difusividade e condutividade térmica com índice de confiança de 95% para a resina reticulada com Phr 10 e para os compósitos processados com e sem acetona.

GUF – Guia para cálculo das incertezas de medições.

Os valores para condutividade térmica da resina pura estão na mesma ordem de grandeza dos valores descritos na literatura (WANG, S. et al, 2008; MOISALA, A. et al, 2006; GOJNY, F. H. et al, 2006) e acima dos valores de condutividade térmica para todos os compósitos analisados. Esta queda na condutividade térmica também foi observada na literatura recente (MOISALA, A. et al, 2006) para *SWNT* dispersos aleatoriamente em resina epóxi.

Para os compósitos preparados por dispersão dos *MWNT* na resina, observa-se que praticamente não há variação nos valores de condutividade e difusividade térmica para todas as concentrações nos dois sistemas testados (processados com e sem acetona). A pobre dispersão dos feixes de tubos na matriz polimérica, observadas nas imagens de microscopia óptica (FIG. 66) e de microscopia eletrônica de varredura (FIG. 55), e a presença de defeitos estruturais nos *MWNT* evidenciados na análise termogravimétrica, no espectro Raman e nas

imagens de microscopia eletrônica de transmissão prejudicam a condução dos fônons nos tubos (KIM, Y. J. et al, 2005; PARK, H. et al, 2006) provocando a redução nos valores de condutividade térmica. Tal efeito para compósitos contendo *MWNT* também foi observado no trabalho teórico de Bagchi & Nomura (2004).



**FIGURA 66** – Microscopia óptica para o sistema epóxi processado com acetona: a) 0,1% *MWNT*; b) 0,5% *MWNT*; c) 1,0% *MWNT*, e processado sem acetona: d) 0,1% *MWNT*; e) 0,5% *MWNT*; f) 1,0% *MWNT*;

Pode-se notar através das imagens da FIG. 66 que a adição de 10% em massa de acetona na matriz polimérica não melhorou a dispersão dos feixes de *MWNT* nos compósitos. Percebe-se que há uma aparente homogeneidade nos dois sistemas com uma pobre dispersão dos feixes de tubos, que é bem caracterizada pela presença de vários pontos aglutinados por toda extensão da amostra.

Para os compósitos resina/*buckypaper* processados com 2 e 4% em massa de *MWNT*, observa-se que praticamente não há diferença nos valores de condutividade térmica. Este fato ocorre porque a fraca interação entre os espectros de fônons para a matriz e os nanotubos provoca queda na temperatura interna originando um limite de resistência. Este limite de

resistência age como uma barreira ao fluxo de calor provocando queda nos valores de condutividade térmica (SHENOGIN, S. et al, 2004).

## 5 - Conclusões

Sistemas compósitos resina epóxi/*MWNT* foram preparados e caracterizados quanto as suas propriedades térmicas, estruturais e condutividades elétrica e térmica. Inicialmente, realizamos uma ampla caracterização dos materiais comerciais *MWNT*, resina epóxi e agente de cura, com o objetivo de determinar algumas de suas propriedades, para posterior elaboração dos compósitos. Os *MWNT* apresentaram defeitos estruturais principalmente nas paredes externas e nas extremidades, além do baixo grau de grafitização (56%), apesar de sua elevada pureza. Tais defeitos podem prejudicar a condução de elétrons e fônons nos tubos, reduzindo assim os valores de condutividade elétrica e térmica dos compósitos. Não foi possível realizar uma caracterização térmica mais detalhada da resina epóxi (DGEBA) e do agente de cura (DDM), pois o equipamento de análise térmica onde os ensaios foram realizados não está acoplado a um espectrômetro de massas ou a um *FTIR*. Já as estruturas químicas desses compostos foram avaliadas por *FTIR* e por *RMN*, sendo todos os grupos funcionais identificados.

Através da técnica de <sup>1</sup>H-RMN foi possível determinar alguns parâmetros importantes como a massa molar média (372,2 g.mol<sup>-1</sup>) e o equivalente peso epóxi da resina (DGEBA) e, a partir daí, elaborar e testar a relação resina/agente de cura com Phr 10, 15, 20 e 53,2.

Pela análise termogravimétrica verificou-se que a resina epóxi reticulada com Phr 10 apresentou as maiores temperaturas de decomposição com perda de massa para material de alta massa molar, além de possuir a maior temperatura de transição vítrea. Portanto, essa relação estequiométrica foi utilizada no estudo para avaliar o efeito da adição de 10% em massa do solvente acetona na estabilidade térmica da resina reticulada, servindo posteriormente, como uma rota alternativa para dispersar os *MWNT* na matriz epóxi. A acetona foi utilizada nesse estudo devido ao seu baixo ponto de ebulição (em torno de 56 °C), o que facilita sua remoção da matriz polimérica.

No estudo do efeito da adição de 10% em massa de acetona à resina epóxi, adotou-se uma rota eficiente para extração do solvente e, por *FTIR*, verificou-se que a partir de 30 horas de extração não há mais a presença residual de acetona (indicada pela banda de absorção em 1715 cm<sup>-1</sup>) na matriz epóxi. Verificamos através da análise termogravimétrica e pela temperatura de transição vítrea que a estabilidade térmica da resina reticulada diminui com o aumento do tempo de extração do solvente.

No que concerne à rota alternativa, realizamos um estudo comparativo entre os compósitos manufaturados com 10% em massa de acetona e os compósitos manufaturados

sem acetona. Em ambos os processos os compósitos foram elaborados com 0,1, 0,5 e 1% em massa de *MWNT* dispersos aleatoriamente na resina epóxi. Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, constatamos que a adição de 10% em massa de acetona não melhorou a dispersão dos feixes de tubos na matriz polimérica. Observamos que nos dois sistemas os feixes de tubos estão aglomerados em regiões distintas das amostras. A baixa dispersabilidade dos feixes de tubos na matriz polimérica, combinada com os defeitos estruturais nos tubos evidenciados na análise termogravimétrica, no espectro Raman e nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão refletiram nos valores de condutividade térmica dos compósitos, sendo que estes ficaram abaixo do valor de condutividade térmica da resina reticulada (0,13 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>). Também não houve ganhos nos valores de condutividade térmica para os compósitos resina/*buckypaper*, mesmo variando a concentração em massa de tubos nos compósitos.

A baixa dispersabilidade dos feixes de tubos na matriz polimérica e os defeitos nos tubos (já relatados acima) também afetaram a condutividade elétrica dos compósitos. Os compósitos contendo 0,1 e 1% e o compósito resina/buckypaper contendo 2% em massa de MWNT tiveram o comportamento elétrico idêntico ao da resina pura (10<sup>-4</sup> S.m<sup>-1</sup>), ou seja, não foi observada condução elétrica nesses materiais proveniente de resistência ôhmica, e sim uma condução elétrica que está relacionada a um mecanismo de transporte de cargas que depende diretamente da freqüência que é aplicada ao sistema. Já a baixa condutividade elétrica identificada no compósito contendo 0,5% e no compósito resina/buckypaper contendo 4% em massa de *MWNT* ( $10^{-3}$  S.m<sup>-1</sup>), já é suficiente para dissipar cargas eletrostáticas. Para os *buckypapers*, os valores observados para a condutividade elétrica (10<sup>3</sup> S.m<sup>-1</sup>) estão apenas três ordens de grandeza menor que a de metais como o cobre e o alumínio (10<sup>6</sup> S.m<sup>-1</sup>) e uma ordem de grandeza menor que os valores descritos na literatura para o carbono grafite (10<sup>4</sup> S.m<sup>-1</sup>). Acreditamos que a ocorrência de uma capacitância de superfície da ordem de 36 nm observada nos buckypapers pode ter contribuído para redução dos valores de condutividade elétrica. Estudos posteriores serão necessários no sentido de avaliar a influência dessa capacitância de superfície na condutividade elétrica dos buckypapers.

O mérito do trabalho aqui desenvolvido foi atestado pelo aceite de comunicação de parte de resultados em eventos científicos nacionais e internacionais. Essas comunicações estão referenciadas no item 6.2.

### 6 – Trabalhos

#### 6.1 - Propostas para Trabalhos Futuros

O desenvolvimento deste trabalho permitiu avaliar a condutividade elétrica e térmica dos compósitos contendo *MWNT* dispersos aleatoriamente em resina epóxi. Para que se possam ter possíveis ganhos em tais propriedades sugere-se:

- Aperfeiçoar rotas de desagregação dos nanotubos de carbono em resina epóxi;
- Service States Produzir buckypaper e compósitos com SWNT e MWNT funcionalizados;
- Realizar o cozimento dos *buckypapers (anneling)* para reduzir os defeitos dos tubos e remover os possíveis resíduos de surfactante (Triton-X).
- Realizar o alinhamento por campo elétrico dos SWNT e MWNT puro e funcionalizados com grupos amina diretamente na matriz epóxi durante o procedimento de cura;

#### 6.2 – Produção Científica

- LACERDA, K. A., LEITE, T. H., PERESINOTTO, V. S. T., RIBEIRO, H., SANTOS, A. P., SILVA, W. M. FURTADO, C. A. Processing and Property Investigation of Single and Multi-walled Carbon Nanotube Buckypapers for Composites Application, In: International conference on the science and application of nanotubes, 7, 2007, Ouro Preto. Proceedings. 2007. p.192, D48, 2007.
- SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLE, M. C., GROSSI, P. A., CAMARANO, D. M., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. Study of Thermal Conductivity in Epoxy Resin/Carbon Nanotube Composites, In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá/SP.
- SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLE, M. C., GROSSI, P. A., CAMARANO, D. M., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. Compósitos Resina Epóxi/MWNT: Caracterização dos Componentes Individuais e Avaliação da Condutividade Térmica, In: III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008, Curitiba/PR.
- SCHNITZLE, M. C., SILVA, W. M., LACERDA, K. A., BRANDÃO, S. D. F., MARIA. D. A., FANTINI, C., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. Funcionalização de Nanotubos de Carbono para Incorporação em Resinas Termorrígidas Visando a Obtenção de Compósitos, In: III Workshop da Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, 2008, Curitiba/PR.

- SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLE, M. C., GROSSI, P. A., CAMARANO, D. M., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. Study of Thermal Conductivity in Epoxy Resin/Carbon Nanotube Composites, In: III Encontro do Instituto de Nanotecnologia, 2008, Belo Horizonte/MG.
- SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLE, M. C. GROSSI, P. A., CAMARANO, D. M., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. O Efeito da Adição do Solvente Acetona na Condutividade Térmica do Compósito Resina Epóxi/Nanotubos de Carbono, In: 32<sup>a</sup> Reunião anual da SBQ, 2009, Fortaleza/CE – Aceito
- SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLE, M. C., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A. Caracterização Térmica e Estrutural de um Sistema Epóxi-Obtenção do Equivalente Peso Epóxi por <sup>1</sup>H-RMN, In: 32<sup>a</sup> Reunião anual da SBQ, 2009, Fortaleza/CE Aceito
- CAMARANO, D. M., GROSSI, P. A., SILVA, W. M., LACERDA, K. A., SCHNITZLER, M. C., SANTOS, A. P., FURTADO, C. A., FERREIRA, A. N. Thermophysical Properties of a Epoxy Resin, In: Seventeenth Symposium on Thermophysical Properties/National Institute of Standards and Technology, 2009, Colorado/EUA - Aceito

## Referências

ALLAOUI, A. *et al.* Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite. **Composites Science and Technology,** v. 62, p. 1993-1998, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM-D-3418-82**: standard test method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis. In:\_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia: ASTM. v. 08.01, p. 380-383. 1988.

ANDRADA MARIA, D. Funcionalização de nanotubos de carbono com grupos contendo nitrogênio e enxofre. 144 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, 2007.

BAGCHI, A.; NOMURA, S. On the effective thermal conductivity of carbon nanotube reinforced polymer composites. **Composites Science and Technology,** v. 66, p. 1703-17012, 2006.

BALABANOVICH. A. I. *et al.* The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 85, p. 713, 2004.

BARBERIO, M. *et al.* Electric resistivity of multi-walled carbon nanotubes at high temperatures. **Surface Science**, v. 601, p. 2814, 2007.

BARRAU, S. *et al.* Conductivity of carbon nanotubos – Polyepoxy composites. **Macromolecules**, v. 36, 2003.

BERBER, S.; KWON, Y-K.; TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. **Physical Review Letters,** v. 84, p. 4613-4616, 2000.

BIERCUK, M. J. *et al.* Carbon nanotube composites for thermal management. Applied Physics Letters, v. 80, p. 2767, 2002.

BOCKRATH, M. et al. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. Science, v. 275, 1922-1925, 1997.

BRYNING, M. B. *et al.* Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. **Applied Physics Letters,** v. 87, p. 161909, 2005.

CHEILA, G. M.; ALINE, D. A. Análise térmica de materiais. iEditora: São Paulo, 2002.

CHOI, E. S. *et al.* Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. **Journal of Applied Physics,** v. 94, p. 6034-6039, 2003.

CHOI, J. *et al.* Organic/Inorganic hibrid composites from cubic silsesquioxanes, Journal American Chemical Society., v. 123, p. 11420-11430, 2001.

CLAYTON AND YOSHIO. Epóxy Resins Chemistry and Technology. Marcel Dekker, New York, 1973.

COSTA, M. L.; RESENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Estudo da influência do diluente reativo PGE na cinética de cura de resina epóxi utilizada em compósitos estruturais. **Química Nova**, v. 23, p. 320-325, 2000.

DAI, H. Carbon nanotubes roll on. Physics World, 43, June 2000.

DEGUELDRE, C. *et al.* Energy transfer and thermal condutivity through inert matrix and nuclear fuel analogous materials. In: **Energy transfer and thermal conductivity through inert matrix and nuclear fuel analogus materials**. Ibaraki-Ken: JAERI, p.1-19, 1997.

DORSEY, J. G. *et al.* Determination of the Epoxide Equivalent Weight of Glycidyl Ethers by Proton Magnetic Resonance Spectrometry, **Analytical Chemistry** v. 49, p. 1144-1145, 1977.

DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, G. Nanotechnology in carbon materials. Nanostructured Materials, v. 9, p. 33-42, 1997.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes, Carbon, v. 33, n.7, p.883-89, 1995.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.

EISBERG R. & RESNICK. In: Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas (Elsevier, 1979). Ed. 20<sup>a</sup>. Cap. 11.

FANTINI LEITE, C. Estudo de elétrons e phonons em nanotubos de carbono por espalhamento Raman ressonante. 103 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

FERREIRA, R. A. N, **Modelo para o comportamento de micoresferas combustíveis de tório e urânio na peletização,** p. 165 tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FISCHER *et al.* Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes. **Physical review B**, v. 55, 1997.

FRANCIS, B. *et al.* Diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin-polyether sulfone/polyether sulfone ether ketone blends: phase morphology, fracture toughness and thermo-mechanical properties, **Colloid Polymer Science**, v. 285, p. 83, 2006.

GARCIA, F. G.; SOARES B. G. Determination of the epoxi equivalent weight of resins based on diglycidyl ether of bisfenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance, **Polymer Testing**, v. 22, p. 51, 2003.

GOGOTSI, Y.; DIMOVSKI, S.; LIBERA, J. A. Conical crystals of graphite. Carbon, v. 40, n.12, p.2263-2267, 2002.

GOJNY, F. H. *et al.* Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, p. 2036-2045, 2006.

GOJNY, F. H.; SCHULT, K. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites. **Composites Science and Technology,** v. 64, p. 2303-2308, 2004.

GONNET, P. *et al.* Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites. **Current Applied Physics**, v. 6, p. 119-122, 2006.

GROSSI, P. A. Modelagem físico-matemática de sistemas de determinação de propriedades termofísicas com aplicação ao método Flash laser. 157 p. Dissertação (Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2003.

GROSSI, P. A.; ANDRADE, R. M.; FERREIRA, R. A. N. Revisão do método Flash laser. In: **Proceedings of the 10<sup>th</sup> brasilian congress of thermal sciences and engineering,** 2004, Brazil. Park: Brz. Soc. Of Mechanical Sciences and Engineering.

HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. **Physical Review Letters**, v.68, p.1579-1581, 1992.

HERNADI *et al.* Synthesis of MWNT based composite materials with inorganic coating. Acta Materialia, v. 51, p. 1447-1452, 2003.

HONG, S. G.; WU, C. S. DSC and FTIR analyses of the curing behavior of epoxy/DICY/solvent systems on hermetic specimens, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 59, p. 711 719, 2000.

HUANG, Y. P.; WOO, E. M. Physical miscibility and chemical reactions between diglycidylether of bisphenol-A epoxy and poly(4-vinyl phenol). **Polymer,** v. 43, p. 6795-6804, 2002.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, v.354, n.6348, p.56-58, 1991.

IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v.363, p.603 – 605, 1993.

INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. Fundamentos de transferência de calor e massa. 3<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 494p.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. SI-Sistema Internacional de Unidades. 8ª ed. Revisada, Rio de Janeiro, p. 114, 2007.

ISO/BIPM. GUM – Guide to the expression of uncertainty in measurement-International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.

JISHI R. A.; DRESSELHAUS M. S.; DRESSELHAUS G. Phonon modes in carbon nanotubules. **Chemical Physics Letters**, v. 209, 77-82, 1993.

KANDAMBALA, R. S. **Preparation and characterization of magnetically aligned carbon nanotube buckypaper and composite.** 158 p. Dissertation (master of science) – Department of Industrial Engineering, The Florida State University, 2003.

KIM, P. *et al.* Mesoscopic thermal transport and energy dissipation in carbon nanotubes. **Physica B**, v. 323, p. 67-70, 2002.

KIM, Y. J. *et al.* Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 43, p. 23-30, 2005.

KULESZA, S. *et al.* High-temperature electrical transport properties of Buckypapers composed of doped single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 44, p. 2178-2183, 2006.

LASJAUNIAS, J-C. Thermal properties of carbon nanotubes. **Comptes Rendus Physique,** v. 4, p. 1047-1054, 2003.

LAU, K-T. *et al.* Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technoloy,** v. 65, p.719, 2005.

LIAO, Y-H. et al. Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 175-181, 2004.

LOSS, M. R.; COELHO, L. A. F.; PEZZIN, S. H. The effect of acetone addition on the properties of epoxy. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 1, 2008.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987.

MAIER, G. Dichte und porositästsmessing mach der penetrations-imersions methode: Überprüfring und möglichkeiten Zur Verbesserung. Erlangen: Kraftiverk Union, (Arbeits-Berich), p. 22, 1978.

MAIER, G. Round Robin-Dichtmeb-Programm-Abschliebende Ergebnisse. Erlangen: Kraftiverk Union, (Arbeits-Berich), p. 13, 1976.

MARIA VERDELLI ROMÃO B. Caracterização e avaliação de sistemas epoxídicos utilizados na indústria aeroespacial. 151 p. Dissertação (Engenharia aeronáutica e mecânica), Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, 2004.

MARTIN, C. A. *et al.* Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. **Polymer**, v. 46, p. 877-886, 2005.

MARTIN, C. A. *et al.* Formation of percolating networks in multi-wall carbon nanotubeepoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 64, p. 2309-2316, 2004.

MOHR, M. *et al.* Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. **Physical Review B**, v. 76, p. 035439, 2007.

MOISALA, A. *et al.* Thermal and electrical conductivity of single and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, p. 1285-1288, 2006.

NUCCI, A. M. **Estudo de propriedades do sistema epóxi-anidrido**. 85 p. Tese (Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

PARDINI, L. C. Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono. 153 p. Tese (Ciência e engenharia de materiais), Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, SP, 1990.

PARK, H.; ZHAO, J.; LU, J. P. Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes. **Nano Letters,** v. 6, p. 916, 2006.

PARKER, W. J., *et al.* Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. **Journal Applied Physics**, v. 32, n. 9, p. 1679 - 84, 1961.

POPOV, V. N. Carbon nanotubos: properties and application. Materials Science and Engineering, v. 43, p. 61-102, 2004.

PULICKEL, M.; AJAYAN, M.; TOUR, J. M. Nanotube composites. Nature, v. 477, p. 1066-1068, 2007.

RESENDE, M. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros:** Ciência e Tecnologia, v. 10, p.4-10, 2000.

SAITO R., *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204–2206, 1992.

SAITO S.; OSHIYAMA A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C60. Physical Review Letters, v. 66, n. 20, p. 2637-2640, 1991.

SAITO, K.; NAKAMURA, J.; NATORI, A. Ballistic thermal conductance of a grapheme sheet. **Physical Review B**, v. 76, p. 115409, 2007.

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

SANDER. J. T. *et al.* Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. **Nature**, v. 386, 474-477, 1997.

SANDLER, J. *et al.* Development of a dispersion process for carbon nanotubos in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer,** v. 40, p. 5967-5971, 1999.

SANDLER, J. K. W. *et al.* Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotubeepoxy composites. **Polymer**, v. 44, p. 5893-5899, 2003.

SAXENA, P.; SANYAL, P. S. Phonon and thermal properties of achiral single wall carbon nanotubes. **Pramana – Journal of physics,** v. 67, 305-317, 2006.
SHANKAR, K. R. **Preparation and characterization of magnetically aligned carbon nanotube buckypaper and composite.** 158. Dissertation (master of science) – Department of Industrial Engineering, The Florida State University, 2003.

SHENOGIN, S.; XUE L.; OZISIK, R.; KEBLINSKI, P.; CAHILL, DG. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon nanotube composites. Journal Applied Physics, v. 95, p. 8136–44, 2004.

SILVERSTAIN, R. M.; ANDERSON, W. R. Structure of Amines by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, Analytical Chemistry, v. 37, p. 1417-1418, 1965.

SILVERSTEIN R.M.; WEBSTER F.X. Infrared spectra In: **Spectrometric identification of** organic compounds. 7.ed. New York: J. Wiley, 2005. cap. 3, 4, 5.

SMITH, J. G. *et al.* Carbon nanotube-conductive additive-space durable polymer nanocompósito films for electrostatic charge dissipation. **Polymer**, v. 45, p. 6133-6142, 2004.

SUN, L. **Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg.** 127 p. Dissertação (Chemical engineering) - Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2002.

TARIFA, S.; BOUAZIZI, A. Glass transitions in crosslinked epoxy networks, Journal of Thermal Analysis, v. 48, p. 297, 1997.

TERRONES, M. Carbon nanotubos: Synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications, **International Materials Reviews**, v. 49, p.325-377, 2004.

TRIGUEIRO, J. P. C. *et al.* Purity Evaluation of Carbon Nanotube Materials by Thermogravimetric, TEM, and SEM Methods. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 7, p. 3477, 2007.

VOGEL, F. L. The electrical conductivity of graphite intercalated with superacid fluorides: experiments with antimony pentafluoride. **Journal of Materials science**, v. 12, p. 982-986, 1977.

VOZÁR, L.; HOHENAUER, W. Uncertainty of thermal diffusivity measurements using the laser flash method. International Journal of Thermophysics, v. 26, n. 6, 2005.

WANG, S. Characterization and analysis of electrical conductivity properties of nanotube composites. 112 . Dissertation (master of science) – Department of Industrial Engineering, The Florida State University, 2005.

WANG, S. *et al.* Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotubes composites. **Carbon**, 2008 (aprovado).

WANG, Z. *et al.* Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) Buckypapers/epoxy resin matrix nanocomposites. **Composites**, v. 35, p. 1225-1232, 2004.

XU, J. M. *et al.* Preparation of  $Mg_{1-x}FE_xMoO_4$  catalyst and its application to grow MWNTs with high efficiency. **Diamond and Related Materials,** v. 13, p. 1807-1811, 2004.

ZOU, X.; ABE H.; SHIMIZU, T.; ANDO, A. Electrical measurement on individual multiwalled carbon nanotubes. **Transactions of nonferrous metals society of China**, v. 16, 2006.

## Apêndices

## Apêndice A - Incertezas de medições dos métodos de penetração/imersão em Xylol e geométrico

#### A.1 - Método de penetração/imersão em Xylol

As amostras foram pesadas em balança analítica da marca Mettler modelo AT201 com resolução de 0,00001 g e incerteza de 0,000005 g.

#### A.1.1 - Incerteza de medição da massa

$$\overline{m} = 0,207 \ 84 \text{ g}$$

$$s = 0,024 \ 02 \text{ g}$$

$$M = \overline{m} + \partial c_{(cal)} + \left(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}\right) + \partial c_{(temp)} + \partial c_{(est)} + \partial c_{(emp)}$$

$$u_{c}(M) = \sqrt{u^{2}(m) + u^{2}(\partial c_{(cal)}) + u^{2}(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + u^{2}(\partial c_{(temp)}) + u^{2}(\partial c_{(est)}) + u^{2}(\partial c_{(emp)})}$$

Os valores de  $(\partial c_{(cal)}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)}) + u^2(\partial c_{(emp)})$  são negligenciáveis, então:

$$u_c(M) = \sqrt{(0,02400)^2 + \left(\frac{0,000002}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,02402 \text{ g}$$
  
M = 0,20784 g + 0,000005 g = 0,208 g

Para um nível de confiança de 95%, temos:  $U_{(M)_{95\%}} = 0,02402x2 = 0,048 \text{ g}$  $M = (0,21 \pm 0,05) \text{ g}$ 

#### A.1.2 - Incerteza de medição do volume

$$\overline{V} = 0,17295 \text{ cm}^{3}$$

$$s = 0,021 \text{ 01 cm}^{3}$$

$$V = \overline{v} + \partial c_{(cal)} + \left(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}\right) + \partial c_{(temp)} + \partial c_{(est)}$$

$$u_{c}(V) = \sqrt{u^{2}(\overline{v}) + u^{2}(\partial c_{(cal)}) + u^{2}(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + u^{2}(\partial c_{(temp)}) + u^{2}(\partial c_{(est)})}$$

Os valores de  $(\partial c_{(cal)}) + u^2 (\partial c_{(temp)}) + u^2 (\partial c_{(est)})$  são negligenciáveis, então:

$$u_{c}(V) = \sqrt{(0,02101)^{2} + \left(\frac{0,000005}{\sqrt{3}}\right)^{2}} = 0,02101 \,\mathrm{cm}^{3}$$
  

$$V = 0,17295 \,g + 0,000005 \,g = 0,173 \,\mathrm{cm}^{3}$$
  
Para um nível de confiança de 95%, temos:  

$$U_{(V)_{95\%}} = 0,02101x2 = 0,042 \,\mathrm{cm}^{3}$$
  

$$V = (0,17 \pm 0,04) \,\mathrm{cm}^{3}$$

#### A.1.3 - Incerteza de medição da massa específica

$$\overline{\rho} = 1,202 \,44 \,\text{g/cm}^3$$

$$s = 0,01107 \,\text{g/cm}^3$$

$$u_{(\rho)} = \sqrt{\left(\frac{\delta\rho}{\delta M}.u_{(M)}\right)^2 + \left(\frac{\delta\rho}{\delta V}.u_{(V)}\right)^2}$$

$$u_{(\rho)} = \sqrt{\left(\frac{1}{0,173}.0,02402\right)^2 + \left(\frac{0,208}{(0,173)^2}.0,02101\right)^2} = 0,0406 \,\text{g/cm}^3$$
Para um pível de confiance de 95% temos:

Para um nível de confiança de 95%, temos:

 $U_{(\rho)_{95\%}} = 0,0406x2 = 0,081 \,\mathrm{g/cm^3}$  $\rho = (1,20 \pm 0,08) \,\mathrm{g/cm^3}$ 

Portanto a incerteza relativa percentual é;

$$\rho(\%) = \frac{0.081}{1,2024} \times 100 = 6,7\%$$

Massa Específica							
Amostra	Amostra seca-M (g)	Amostra empuxo-M <sub>e</sub> (g)	M-M <sub>e</sub>	Volume (cm <sup>3</sup> )	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )		
1	0,22897	0,03557	0,19340	0,19343	1,18375		
2	0,20150	0,03414	0,16736	0,16738	1,20382		
3	0,23285	0,0394	0,19345	0,19348	1,20350		
4	0,17373	0,03004	0,14369	0,14371	1,20889		
5	0,20215	0,03542	0,16673	0,16675	1,21226		
Média	0,207 84	0,034 91	0,172 93	0,172 95	1,202 44		

#### ESFERA DE VÍDIA

Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Massa sob empuxo (g)	ρ <sub>Água</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )
11,8923	1,5263	10,36622	0,99986

#### A.2 - Incertezas de medições do método geométrico

Para que a densidade da resina epóxi fosse determinada pelo método geométrico, foram realizadas medidas em 4 amostras cilíndricas. As 15 medidas de massa para cada amostra foram realizadas diretamente em balança analítica da marca Bel Engineering com resolução de 0,000 1 g e incerteza de 0,000 05 g. As 15 medidas dimensionais (diâmetro e altura) para cada amostra foram realizadas com um micrometro da marca Mitutoyo nº 193-111 com resolução de 0,001 mm e incerteza de 0,000 5 mm. A tabela abaixo apresenta tais medidas.

MEDIDAS DAS DIMENSÕES E DA MASSA								
	amostra 1			amostra 2			0	
Medidas	Diâmetro	Altura		ρ	Diâmetro	Altura	Massa	$\rho$
	mm	mm	Massa g	g.cm <sup>-3</sup>	mm	mm	g	g.cm
1	13,5830	20,5390	3,5283	1,1855	13,6110	18,7450	3,2245	1,1822
2	13,5710	20,5090	3,5287	1,1895	13,6150	18,7310	3,2249	1,1826
3	13,6130	20,5610	3,5290	1,1793	13,5810	18,8420	3,2247	1,1814
4	13,6180	20,5340	3,5286	1,1798	13,6090	18,6630	3,2245	1,1878
5	13,5820	20,5560	3,5287	1,1848	13,5940	18,7380	3,2245	1,1856
6	13,5720	20,5660	3,5288	1,1860	13,5780	18,7730	3,2247	1,1863
7	13,5810	20,5680	3,5290	1,1844	13,5770	18,7220	3,2246	1,1897
8	13,6250	20,5680	3,5289	1,1767	13,5980	18,8310	3,2248	1,1792
9	13,5850	20,5380	3,5289	1,1854	13,6270	18,7360	3,2251	1,1803
10	13,6010	20,5330	3,5289	1,1829	13,6200	18,7210	3,2242	1,1821
11	13,6130	20,5340	3,5289	1,1808	13,5900	18,6950	3,2248	1,1892
12	13,5720	20,5350	3,5294	1,1880	13,5850	18,7710	3,2250	1,1853
13	13,5810	20,5030	3,5295	1,1883	13,6030	18,6840	3,2241	1,1873
14	13,5720	20,5550	3,5291	1,1868	13,6170	18,7740	3,2246	1,1794
15	13,6330	20,5430	3,5289	1,1768	13,5780	18,7580	3,2248	1,1873
Média	13,593 5	20,542 8	3,528 9	1,183 7	13,598 9	18,745 6	3,224 7	1,184 4
Desv.Pad	0,021 5	0,019 9	0,000 3	0,004 1	0,017 0	0,049 0	0,000 3	0,003 5
MEDIDAS DAS DIMENSÕES E DA MASSA								
		MEDID	AS DAS L	DIMENSÕI	ES E DA M	IASSA		
		MEDID	AS DAS I	DIMENSÕI	ES E DA M	IASSA amostra 4		
Média	Diâmetro	MEDID amos Altura	AS DAS I stra 3 Massa	ρ	ES E DA M Diâmetro	ASSA amostra 4 Altura	Massa	ρ,
Média	Diâmetro mm	MEDID amos Altura mm	AS DAS I stra 3 Massa g	p g.cm <sup>-3</sup>	ES E DA M Diâmetro mm	IASSA amostra 4 Altura mm	Massa	ρ g.cm <sup>-3</sup>
Média 1	Diâmetro mm 13,6150	MEDID amos Altura mm 15,663	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823	<b>ρ</b> g.cm <sup>-3</sup> 1,1763	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010	IASSA amostra 4 Altura mm 13,7800	Massa g 2,3463	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719
<b>Média</b> 1 2	Diâmetro mm 13,6150 13,6060	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825	p p g.cm <sup>-3</sup> 1,1763 1,1741	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830	Massa g 2,3463 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728
<b>Média</b> 1 2 3	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6822	p g.cm <sup>-3</sup> 1,1763 1,1741 1,1772	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720	IASSA amostra 4 Altura mm 13,7800 13,7830 13,7010	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838
<b>Média</b> 1 2 3 4	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6822 2,6822 2,6826	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820	IASSA amostra 4 Altura mm 13,7800 13,7830 13,7010 13,7530	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,347	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779
<b>Média</b> 1 2 3 4 5	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,347 2,3467	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797
<b>Média</b> 1 2 3 4 5 6	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6826 2,6826 2,6824	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1845	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200 13,6130	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530           13,7220	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,347 2,3467 2,3464	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749
<b>Média</b> 1 2 3 4 5 6 7	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1845           1,1812	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200 13,6130 13,5920	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530           13,7180	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1728 1,1779 1,1779 1,1749 1,1789
<b>Média</b> 1 2 3 4 5 6 7 8	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6826 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6822 2,6820	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1745           1,1740	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,6200 13,6130 13,5920 13,5730	IASSA amostra 4 Altura mm 13,7800 13,7800 13,7830 13,7010 13,7530 13,6530 13,6530 13,7220 13,7180 13,7040	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3464 2,3464 2,3466 2,3464	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1797 1,1749 1,1789 1,1833
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,6060	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6826 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6822 2,6820 2,6821	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1745           1,1740           1,1740           1,1743	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,6200 13,6130 13,5730 13,5730 13,5730	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530           13,7220           13,7180           13,7040           13,7310	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466 2,3464 2,3463	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,6060 13,5710	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6826 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6820 2,6821 2,6823	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1746           1,1746           1,1748           1,1749           1,1738           1,1901	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200 13,6130 13,5920 13,5730 13,5630 13,5630	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530           13,7180           13,7040           13,7310           13,6710	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466 2,3464 2,3463 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1728 1,1779 1,1779 1,1749 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,5710 13,5710	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,6890	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6822 2,6822 2,6822 2,6822 2,6822 2,6823 2,6823 2,6823 2,6823 2,6823	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1741           1,1742           1,1740           1,1746           1,1745           1,1746           1,1748           1,1729           1,1729           1,1738           1,1901           1,1812	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,6200 13,6130 13,6130 13,5730 13,5730 13,5630 13,5880 13,5880	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,6530           13,7220           13,7180           13,7040           13,7310           13,6710           13,7530	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3464 2,3464 2,3464 2,3464 2,3463 2,3465 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1797 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,5750 13,5750 13,5750 13,5750	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,6890 15,5890	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6821 2,6823 2,6823 2,6822 2,6823 2,6824	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1745           1,1740           1,1740           1,1743           1,1746           1,1748           1,1729           1,1738           1,1901           1,1812           1,1835	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,6200 13,6130 13,5920 13,5730 13,5630 13,5830 13,5830 13,5830	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,7530           13,7530           13,7220           13,7180           13,7310           13,7530           13,7530           13,7310           13,7530           13,7530           13,7420	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466 2,3466 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1749 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774 1,1776
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,6060 13,5750 13,6060 13,5750	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,5810 15,5890 15,5890 15,5890	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6821 2,6823 2,6823 2,6823 2,6823 2,6823 2,6823	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1746           1,1746           1,1748           1,1749           1,1738           1,1901           1,1812           1,1835           1,1803	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200 13,6130 13,5920 13,5730 13,5630 13,5630 13,5880 13,5870 13,5870 13,5910	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7630           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7180           13,7180           13,7310           13,6710           13,7530           13,7530           13,7220           13,7310           13,7530           13,7420           13,6720	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3467 2,3467 2,3464 2,3466 2,3463 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774 1,1776 1,1830
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,5750 13,6060 13,5710 13,5750 13,6060 13,5870 13,5510	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,5810 15,6890 15,5890 15,6770 15,6770	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6821 2,6823 2,6823 2,6823 2,6824 2,6824 2,6824 2,6824	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1741           1,1772           1,1760           1,1746           1,1745           1,1740           1,1741           1,1772           1,1780           1,1745           1,1746           1,1748           1,1729           1,1729           1,1738           1,1901           1,1812           1,1803           1,1810	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,6200 13,6130 13,5730 13,5630 13,5630 13,5880 13,5830 13,5870 13,5910 13,6370	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7800           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,7530           13,7220           13,7180           13,7040           13,7310           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7420           13,8170	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3464 2,3464 2,3464 2,3464 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774 1,1776 1,1830 1,1629
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,5750 13,6060 13,5750 13,5750 13,5710 13,5510 13,5510	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,5810 15,5890 15,5890 15,5890 15,6770 15,7480 15,6710	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6826 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6821 2,6823 2,6823 2,6822 2,6824 2,6824 2,6824 2,6824 2,6828	ρ           g.cm <sup>-3</sup> 1,1763           1,1763           1,1741           1,1742           1,1760           1,1746           1,1746           1,1748           1,1749           1,1738           1,1738           1,1901           1,1812           1,1835           1,1803           1,1810           1,1766	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5720 13,5820 13,6130 13,6130 13,5920 13,5730 13,5630 13,5880 13,5830 13,5870 13,5870 13,5910 13,6370 13,5860	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7800           13,7830           13,7010           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7180           13,7040           13,7310           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7420           13,6720           13,8170           13,7870	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466 2,3464 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3468 2,3460	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749 1,1749 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774 1,1776 1,1830 1,1629 1,1738
Média 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 Média	Diâmetro mm 13,6150 13,6060 13,5750 13,6130 13,6130 13,6070 13,5750 13,6010 13,5750 13,6060 13,5710 13,5750 13,6060 13,5510 13,5510 13,6110 <b>13,594 1</b>	MEDID amos Altura mm 15,663 15,714 15,742 15,673 15,691 15,573 15,6890 15,7380 15,7150 15,5810 15,5810 15,5890 15,5890 15,6770 15,6770 15,6710 <b>15,6710</b>	AS DAS I stra 3 Massa g 2,6823 2,6825 2,6825 2,6822 2,6826 2,6826 2,6824 2,6822 2,6820 2,6821 2,6823 2,6823 2,6823 2,6824 2,6828 2,6824 2,6828 2,6824 2,6828 2,6824 2,6828 2,6824 2,6828 2,6824	ρ         g.cm <sup>-3</sup> 1,1763         1,1763           1,1763         1,1741           1,1772         1,1760           1,1746         1,1845           1,1812         1,1729           1,1738         1,1901           1,1812         1,1835           1,1803         1,1810           1,1766         1,178 9	ES E DA M Diâmetro mm 13,6010 13,5950 13,5720 13,5820 13,6200 13,6130 13,5920 13,5730 13,5630 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870 13,5870	IASSA           amostra 4           Altura           mm           13,7800           13,7830           13,7830           13,7630           13,7530           13,7530           13,7530           13,7530           13,7180           13,7180           13,7040           13,7310           13,6710           13,7530           13,7420           13,7420           13,7870           13,7870           13,7870           13,7870	Massa g 2,3463 2,3465 2,3464 2,3467 2,3464 2,3466 2,3464 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465 2,3465	ρ g.cm <sup>-3</sup> 1,1719 1,1728 1,1838 1,1779 1,1797 1,1749 1,1789 1,1789 1,1833 1,1827 1,1836 1,1774 1,1776 1,1830 1,1629 1,1738 <b>1,177 6</b>

#### A.2.1 - Incerteza de medição do diâmetro

$$\overline{d} = 13,5935 \text{ mm}$$

$$s = 0,0215 \text{ mm}$$

$$D = \overline{d} + \partial c_{(cal)} + \left(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}\right) + \partial c_{(temp)} + \partial c_{(est)}$$

$$u_d(D) = \sqrt{u^2(\overline{d}) + u^2(\partial c_{(cal)}) + u^2(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)})}$$
Os valores de  $(\partial c_{(cal)}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)})$  são negligenciáveis,

is, então: (  $\int u c \left( \partial C_{(cal)} \right) + \mathcal{U} \left( \partial C_{(temp)} \right)$  $(\mathcal{OC}_{(est)})$ 

$$u_d(D) = \sqrt{(0,0215)^2 + \left(\frac{0,0005}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0215 \text{ mm}$$
  
D = 13,5935 mm + 0,0005 mm = 13,594 mm

Para um nível de confiança de 95%, temos:  $U_{(M)_{95\%}} = 0,0215x2 = 0,043 \text{ mm}$  $D = (13, 6 \pm 0, 04) \text{ mm}$ 

#### A.2.2 - Incerteza de medição da altura

$$\overline{h} = 20,5428 \text{ mm}$$

$$s = 0,0199 \text{ mm}$$

$$H = \overline{h} + \partial c_{(cal)} + \left(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}\right) + \partial c_{(temp)} + \partial c_{(est)}$$

$$u_c(H) = \sqrt{u^2(\overline{h}) + u^2(\partial c_{(cal)}) + u^2(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)})}$$
Os valores de  $(\partial c_{(cal)}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)})$  são negligenciáveis, então:

$$u_c(H) = \sqrt{(0,0199)^2 + \left(\frac{0,0005}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0199 \text{ mm}$$

$$H = 20,5428 \text{ mm} + 0,0005 \text{ mm} = 20,543 \text{ mm}$$

Para um nível de confiança de 95%, temos:  $U_{(H)_{95\%}} = 0,0199x2 = 0,040 \text{ mm}$  $H = (20,5 \pm 0,04) \text{ mm}$ 

#### A.2.3 - Incerteza de medição da massa

$$\overline{m} = 3,5289 \text{ g}$$

$$s = 0,0003 \text{ g}$$

$$M = \overline{m} + \partial c_{(cal)} + (\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + \partial c_{(temp)} + \partial c_{(est)} + \partial c_{(emp)}$$

$$u_{c}(M) = \sqrt{u^{2}(\overline{m}) + u^{2}(\partial c_{(cal)}) + u^{2}(\frac{\partial c_{(res)}}{\sqrt{3}}) + u^{2}(\partial c_{(temp)}) + u^{2}(\partial c_{(est)}) + u^{2}(\partial c_{(emp)})}$$

Os valores de  $(\partial c_{(cal)}) + u^2(\partial c_{(temp)}) + u^2(\partial c_{(est)}) + u^2(\partial c_{(emp)})$  são negligenciáveis, então:

$$u_c(M) = \sqrt{(0,0003)^2 + \left(\frac{0,00005}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,0003 \text{ g}$$
  
M = 3,5289 g + 0,00005 g = 3,529 g

Para um nível de confiança de 95%, temos:  $U_{(M)_{95\%}} = 0,0003x2 = 0,0006$  g  $M = (3,5 \pm 0,0006)$  g

#### A.2.4 - Incerteza de medição do volume

$$V = \frac{\pi . d^2}{4} h, \text{ então o volume médio é dado por:}$$
  

$$\overline{V} = \frac{\pi . \overline{d}^2}{4} \overline{h}$$
  

$$\overline{V} = \frac{\pi . (13,5935)^2}{4} .20,5428 = 2981 \text{ mm}^3 = 2,98 \text{ cm}^3$$
  

$$u_V = \left(\frac{\delta V}{\delta D} . u_{(D)}\right) + \left(\frac{\delta V}{\delta H} . u_{(H)}\right)$$
  

$$u_V = \left(\frac{\pi}{2} .0,0215\right) + \left(\frac{\pi}{4} .0,0199\right) = 0,0494 \text{ mm}$$
  

$$u_{(V)} = 0,0494 \text{ mm} \approx 0,005 \text{ cm}^3$$
  
Para um nível de confiança de 95%, temos:  

$$U_{(V)95\%} = 0,005x2 = 0,01 \text{ cm}^3$$
  

$$V = (2,98 \pm 0,01) \text{ cm}^3$$

#### A.2.5 - Incerteza de medição da massa específica

$$\overline{\rho} = 1,1837 \text{ g/cm}^3$$

$$u_{(\rho)} = \sqrt{\left(\frac{\delta\rho}{\delta M} \cdot u_{(M)}\right)^2 + \left(\frac{\delta\rho}{(\delta H)^2} \cdot u_{(V)}\right)^2}$$

$$u_{(\rho)} = \sqrt{\left(\frac{1}{2,98} \cdot 0,0003\right)^2 + \left(\frac{3,529}{(2,98)^2} \cdot 0,005\right)^2}$$
Denote the large frequency of the second second

Para um nível de confiança de 95%, temos:  $U_{95\%} = 0,002x2 = 0,0040 \text{ g/cm}^3$  $\rho = (1,18 \pm 0,004) \text{ g/cm}^3$ 

		Massa Específica		
Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Diâmetro (mm)	$13,594 \pm 0,043$	$13,593 \pm 0,030$	$13,610 \pm 0,040$	$13,595 \pm 0,040$
Altura (mm)	$20,543 \pm 0,04$	$18,753 \pm 0,098$	$15,732 \pm 0,098$	$13,730 \pm 0,098$
Massa (g)	$3,529 \pm 0,0006$	$3,230 \pm 0,0006$	$2,687 \pm 0,0006$	$2,352 \pm 0,0004$
Volume (cm <sup>3</sup> )	$2,980 \pm 0,01$	$2,721 \pm 0,007$	$2,281 \pm 0,020$	$1,992 \pm 0,020$
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	$1,183 \pm 0,004$	$1,182 \pm 0,006$	$1,182 \pm 0,008$	$1,179 \pm 0,012$

# Apêndice B – Gráficos de Impedância e Ângulos de Fase Ajustados a partir de um Modelo Teórico

#### B.1 – Sistema Epóxi (Resina Reticulada)





#### Ângulo de Fase



#### **B.2 - Compósitos**

#### 0,1% em massa de MWNT

Impedância



Ângulo de Fase



#### 0,5% em massa de MWNT





Ângulo de Fase



#### 1% em massa de MWNT

#### Impedância



Ângulo de Fase



#### Compósitos Resina/Buckypaper 2% em Massa de MWNT – A1

#### Impedância



Ângulo de Fase



Compósitos Resina/Buckypaper 4% em Massa de MWNT – A2

#### Impedância



Ângulo de Fase



## B.3 - *Buckypaper* A3 – 42x2x0,2 mm Impedância



Ângulo de Fase



#### A4 – 56x2x0,2 mm





Ângulo de Fase



# Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo