

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

COMPÓSITOS AVANÇADOS EPÓXI/GRAFENO/FIBRA DE VIDRO PARA
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA

Dissertação de Mestrado

Kamila Kunrath

Porto Alegre, 2014.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

**COMPÓSITOS AVANÇADOS EPÓXI/GRAFENO/FIBRA DE VIDRO PARA
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Kamila Kunrath

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre / RS
2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

**COMPÓSITOS AVANÇADOS EPÓXI/GRAFENO/FIBRA DE VIDRO PARA
BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Kamila Kunrath
Desenhista Industrial - Designer de Produtos

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre / RS
2014

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, na Área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico (UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior

Dra. Cristiane Miotto Becker

Prof. Mirabel Cerqueira Rezende

Prof Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Coordenador do PPGEM

A única forma de chegar ao impossível
é acreditar que é possível.

- Lewis Carroll –
em Alice in Wonderland (1865)

...

Este trabalho é dedicado
a todos aqueles que eu amo,
pelo suporte e carinho
ao longo de toda a jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a todos aqueles que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho, o meu primeiro obrigado.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Sandro Amico, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e pelo conhecimento adquirido ao longo desta trajetória. A todos os demais professores do PPGEM, especialmente os do LAPOL, pela minha formação e por sempre partilharem o seu conhecimento em momentos de dúvida.

Ao alunos de iniciação científica Eduardo Kerche, que sempre foi meu braço direito; a Fernanda Watte, que sempre se dispôs a me ajudar; e aos demais ICs pelo empenho e dedicação em suas tarefas no Laboratório.

Aos amigos e colegas de sala 121 do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Escola de Engenharia da UFRGS: Ana, *Light*, Cris, Catto, Laís, Garay, e tantos outros que dia após dia estiveram ali, pacientes e disponíveis. Obrigado pela amizade e pelo companheirismo.

À professora Mirabel Rezende, pela realização da caracterização no Arco NRL. Ao prof. Cesar Petzhold e ao Dr. Douglas Gamba, pela disponibilização do viscosímetro no Instituto de Química.

E agradeço, especialmente aos meus amigos e à minha família. Aos meus pais e aos meus tios e avós que sempre estiveram ao meu lado, me motivando e incentivando a nunca desistir.

Ao Jonas, pela lealdade, amor e dedicação diária e incansável, pelo incentivo e suporte emocional, e pelas incontáveis alegrias de todas as horas que já passamos juntos.

Ao projeto PRONEM/FAPERGS pelo apoio financeiro durante a pesquisa. E ao CNPq, pela bolsa concedida.

TRABALHOS PUBLICADOS

- **KUNRATH, Kamila**; KLEINSCHMIDT, A. C.; AMICO, S. C. Estudo preliminar de nanocompósitos de matriz epoxídica reforçada com nanoplaquetas de grafeno. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12 CBPol), 2013, Florianópolis/SC. p. 1-4.
- **KUNRATH, Kamila**; KLEINSCHMIDT, A. C.; AMICO, S. C. Estudo preliminar de nanocompósitos de resina epoxídica reforçada com negro de fumo. In: 20º CBCIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville/SC.

SUMÁRIO

TRABALHOS PUBLICADOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2. OBJETIVOS.....	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Materiais compósitos e nanocompósitos	4
2.1.1. Matrizes poliméricas.....	6
2.1.2. Fibras e reforços	11
2.1.3. Nanocompósitos de grafeno	19
2.1.4. Funcionalização e dispersão de nanopartículas	23
2.3. Propriedades dos nanocompósitos.....	27
2.3.1. Estabilidade Térmica.....	27
2.3.2. Condutividade Elétrica	28
2.4. Compósitos tricomponentes	29
2.5. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE).....	32
2.5.1. Técnicas de caracterização de MARE	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1. Materiais Utilizados.....	38
3.2 Métodos	39

3.2.1. Dispersão das NPG.....	39
3.2.2. Avaliação da viscosidade e tempo de gel	39
3.2.3. Moldagem por casting e ensaios térmicos e mecânicos	40
3.2.4. Ângulo de contato	41
3.2.5. Seleção e montagem dos tecidos	42
3.2.6. Desenvolvimento e adaptação do método de injeção por RTM	43
3.2.7. Caracterização dos compósitos tricomponente.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. Estudo preliminar	48
4.1.1. Características da resina pura e da ultrassonificada.....	48
4.1.2. Estudos de dispersão e interação das NPG em resina epóxi	52
3.1.3. Ângulo de contato	60
4.2. Estudo dos tricomponentes	68
4.2.1. Qualidade dos compósitos moldados por RTM.....	68
4.2.3. Análises mecânicas dos compósitos tricomponente	71
4.2.4. Análise de resistividade e condutividade.....	76
4.2.5. Análise de refletividade	79
5. CONCLUSÕES	83
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
ANEXO 1.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da resina Diglicidil Éter do Bisfenol A (DGEBA)....	9
Figura 2 – Reação de cura entre grupos epóxi e amina.....	10
Figura 3 - Tipos de tecidos mais comuns	13
Figura 4 - Geometria de nanocargas.....	15
Figura 5 – Intercalação em nanocompósitos polímero/argila	16
Figura 6 – Estrutura do (a) grafite e do (b) diamante	17
Figura 7 – Esquema de “Buckminsterfullerene”	17
Figura 8 – Estrutura dos NTCPs e NTCPM: (a) Representação bidimensional e MET e (b) Representação tridimensional	18
Figura 9 – Espectro eletromagnético.....	32
Figura 10 – Relação entre o fator de perda e a absorção de energia	35
Figura 11 – Esquema dos caminhos da energia em um material.....	36
Figura 12 – Fluxograma geral das etapas de estudo desenvolvidas.....	38
Figura 13 – Corpos de prova produzidos por “casting”: (a) CPs para o ensaio de tração e (b) CPs para o ensaio de flexão.	41
Figura 14 – Montagem das camadas de tecido.....	42
Figura 15 – Esquema das entradas e saídas do molde RTM	43
Figura 16 – Sistema de moldagem por RTM utilizado.....	44
Figura 17 – Placa de compósito tricomponente moldada por RTM.....	45
Figura 18 – Fluxograma das etapas da moldagem por RTM	46
Figura 19 - Diferença de coloração entre a (a) resina submetida à ultrassonificação e (b) resina “in natura”.	49
Figura 20 – Curvas de TG e DTG da resina ultrassonificada em comparação com a resina pura.....	50
Figura 21 - DMA comparativo entre das amostra de resina pura e ultrassonificada.	51
Figura 22 – Comparação de dureza entre a resina ultrassonificada e a resina pura	51
Figura 23 - Absorção de energia das amostras de resina ultrassonificada em comparação com a resina pura	52

Figura 24 – Imagens MET das NPG: (a) morfologia das nanoplaquetas e (b) visualização de enrolamentos em camadas desestabilizadas.	53
Figura 25 – MO da dispersão das NPG em resina epóxi: (a) antes da ultrassonificação e (b) após ultrassonificação.	55
Figura 26 – Aumento da viscosidade da resina devido às NPG.....	56
Figura 27 – Curvas de tempo de gel para resinas carregadas.....	58
Figura 28 – MET dos nanocompósitos.....	60
Figura 29 – Gotas de EP/NPG em um monofilamento de FV	61
Figura 30 – Gráfico de dureza dos nanocompósitos EP/NPG	63
Figura 31 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos EP/NPG	64
Figura 32 – Resistência à flexão dos nanocompósitos EP/NPG	65
Figura 33 – Módulo de flexão dos nanocompósitos EP/NPG.....	65
Figura 34 – Resistência à tração dos nanocompósitos EP/NPG.....	67
Figura 35 – Módulo de elasticidade dos nanocompósitos EP/NPG	67
Figura 36 – Massa específica dos compósitos tricomponente	68
Figura 37 – MO de seção dos laminados tricomponente	70
Figura 38 – Dureza Barcol dos compósitos tricomponente	71
Figura 39 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos tricomponente	72
Figura 40 – Resistência à flexão dos compósitos tricomponente.....	73
Figura 41 – Módulo de flexão dos compósitos tricomponente	74
Figura 42 – Resistência à tração dos compósitos tricomponente	75
Figura 43 – Módulo de elasticidade dos compósitos tricomponente	75
Figura 44 – Condutividade dos compósitos tricomponente.....	79
Figura 45 – Curvas de refletividade versus frequência, que mostram a atenuação eletromagnética dos compósitos tricomponente (face posterior das placas).....	80
Figura 46 – Curvas de refletividade versus frequência, que mostram a atenuação eletromagnética dos compósitos tricomponente (face frontal das placas).....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre atenuação e absorção da radiação incidente	37
Tabela 2 – Tempo de gel e temperaturas de gel e máxima de cura	59
Tabela 3 – Valores de ângulo de contato por família	62
Tabela 4 – Resistividade superficial dos compósitos tricomponente (face frontal)	77
Tabela 5 – Resistividade específica dos compósitos tricomponente.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CPs – Corpos de prova

DDP – Diferença de potencial

DGEBA – Diglicidil Éter de bisfenol A

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

E' – Módulo de armazenamento

EGNPs – Nanoplaquetas de grafite expandido

EMI – interferência eletromagnética

EMI SE – Eficiência da blindagem de interferência eletromagnética

EP – Resina epóxi

f – Frequência da radiação

λ – Comprimento de onda

FV – Fibras de vidro

L/D – Razão de aspecto

MARE – Materiais absorvedores de radiação eletromagnética

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MO – Microscopia óptica

NTC – Nanotubo(s) de carbono

NCPM – Nanotubo(s) de carbono de paredes múltiplas

NCPS – Nanotubo(s) de carbono de parede simples

NPG – Nanoplaquetas de grafeno

RTM – Moldagem por transferência de resina

VARTM – RTM assistido por vácuo

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

ρ – resistividade volumétrica

σ – Condutividade

θ - Ângulo de contato

RESUMO

A utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) tem grande valor para as indústrias civil e militar. A produção de um compósito com essas características por RTM pode viabilizar a obtenção de produtos de baixo peso, por um processo simples e largamente difundido na indústria, e com capacidade de atenuar micro-ondas na faixa de frequências da banda-X. Este estudo busca apresentar um método simplificado para a obtenção de compósitos tricomponente Epóxi/FV/Grafeno por RTM por meio da dispersão, em etapa única, das nanoplaquetas de grafeno (NPG) na resina. Dentro da abrangência deste trabalho foram realizados ensaios de resistência à tração e flexão, e análises de refletividade e condutividade dos compósitos tricomponente. Os ensaios mecânicos não apresentaram redução significativa das propriedades mecânicas com a incorporação de nanocarga. As variações de resistência se devem, na maior parte, à questões de adesão na interface reforço/matriz e interações carga/resina. Os resultados obtidos para as análises de resistividade ($6,95 \times 10^{10}$ para 4%*m/m* de NPG) indicam o aumento significativo da condutividade do compósito com a adição de NPG, atingindo o limiar de percolação em concentrações em 3%*m/m* (para condutividade superficial) e em 0,5%*m/m* (para condutividade volumétrica). Os resultados de refletividade na faixa de frequências entre 8-12 GHz mostram que os MARE obtidos por RTM apresentam excelentes valores de atenuação da radiação (99,99% para apenas, 0,1%*m/m* de NPG). A adição de carga nanoparticulada atingiu níveis de excelência mesmo em baixas concentrações, indicando a possibilidade de produção de compósitos com baixo custo e processamento facilitado, que atendam à aplicações avançadas.

Palavras-chave: Nanocompósitos; nanoplaquetas de grafeno; epóxi; compósitos tricomponente; blindagem eletromagnética.

ABSTRACT

Electromagnetic radiation absorbing materials (ERAM) have a great value for civil and military industries. To produce composites with these properties by RTM enable the production of low weight products, from a simple and widely-used industry process, and with capacity to mitigate microwave frequency range of X-band. This study aims to present a simplified methodology for obtaining tri-component composite Epoxy/Fiberglass/Graphene by RTM through dispersion, in a single step, of the graphene nanoplatelets (GNP) to resin. Tensile and flexural strength measures and analysis of reflectivity and conductivity of tri-component composite were made along the scope. Mechanical experiments did not present any significant reduction of mechanical properties by nanofiller incorporating. Tensile variations are due mostly to adherence issues on fiber/matrix interface and nanofiller/resin interaction. Obtained results for resistivity analysis (6.95×10^{10} to 4%wt GNP) show a significant increase of the composite conductivity with the addition of GNP reaching the percolation threshold concentrations to 3%wt (superficial conductivity) and 0.5%wt (volumetric conductivity). Results of reflectivity in the frequency range between 8 and 12 GHz shown that the ERAM obtained by RTM have excellent attenuation values (99.99% to only 0.1%wt NPG). Furthermore, addition of nanoparticles reached excellent levels even in low concentrations that indicates the possibility to produce composites with low cost and easy processing for advanced applications.

Keywords: Nanocomposites; graphene nanoplatelets; epoxy; tri-component composite; electromagnetic shielding.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os materiais poliméricos reforçados vêm crescendo em utilização nos últimos 40 anos e têm se mostrado “ferramentas importantes” na inovação em materiais. Os compósitos estruturais e multifuncionais já possuem aplicações bem definidas. Além disso, são facilmente encontrados no mercado em setores ligados, principalmente, à construção civil e transporte e, de forma avançada, para a indústria aeroespacial, automobilística e naval (Almaco, 2013; Plástico, 2013).

O interesse na incorporação de nanopartículas, especialmente as inorgânicas, em compósitos de matriz polimérica, surgiu no final década de 1980, com pesquisas feitas no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa japonesa de automóveis Toyota, em Magakupe, Japão (Paz, 2012; Becker, 2011).

Desde então, vêm recebendo atenção tanto do meio acadêmico quanto da indústria, por gerar significativas melhorias nos materiais poliméricos. A inclusão de nanocargas de carbono em resina epóxi (EP) vem apresentando propriedades bastante diferenciadas das nanopartículas cerâmicas tradicionalmente utilizadas em nanocompósitos. Quando incorporadas, essas nanopartículas têm potencial para gerar características únicas, como o aumento da tenacidade à fratura - uma característica inerente à matriz - e da condutividade elétrica anisotrópica (Silva LV, 2011).

Partículas que aumentam a condutividade são especialmente interessantes na confecção de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, importantes principalmente para os setores civil (ex. telecomunicações) e militar. Pesquisas recentes mostraram excelência em absorção de radiação eletromagnética ou de micro-ondas em compósitos EP/FV (resina epóxi/fibras de vidro) com nanotubos de carbono (NTC) como cargas absorvedoras (Lee, 2011), o que despertou o interesse para o desenvolvimento de compósitos tricomponente Epóxi/FV/Grafeno também capazes de atenuar micro-ondas na faixa de frequência entre 8-12 GHz.

Uma série de estudos vem sendo realizada utilizando sistemas fibra/epóxi ou grafeno/epóxi separadamente. Entretanto, para sistemas tricomponente, diferentes rotas têm sido propostas na tentativa de aperfeiçoar as técnicas de obtenção desses compósitos, para variados tipos de carga, na tentativa de

alcançar elevado desempenho. Contudo, os resultados obtidos ainda são modestos, especialmente em relação às propriedades mecânicas (Amico *et al.*, 2010). Existem diversas publicações onde são utilizados outros nanoparticulados como carga. Porém, para compósitos tricomponente com nanoplaquetas de grafeno as pesquisas ainda são consideravelmente incipientes.

Dentre as diferentes técnicas de fabricação de compósitos termorrígidos tradicionais, reforçados com fibras, a moldagem por transferência de resina (RTM, *Resin Transfer Molding*) é cada vez mais utilizada, por possibilitar a obtenção de peças grandes e complexas (Becker, 2011), com elevado desempenho estrutural para volumes de produção intermediários. Por esta técnica, é possível incorporar um elevado teor de reforço fibroso e obter um baixo teor de vazios no compósito, aproximadamente 1% - juntamente com um custo reduzido de produção (Pezzin, 2010). Neste processo, a resina é injetada sob pressão em um molde fechado contendo o reforço fibroso, e a própria resina pode já conter uma carga dispersa e possibilitar a moldagem de compósitos tricomponente (Becker 2011). Os laminados tricomponente podem aliar as propriedades de resistência da fibra à leveza e durabilidade do polímero termorrígido, e às propriedades das nanopartículas.

No entanto, existem dificuldades na incorporação de resina carregada com nanopartículas em processos de infiltração, como o RTM, especialmente pela qualidade da dispersão e a quantidade máxima de carga no processamento. Por exemplo, quando nanotubos de carbono são inseridos na resina epóxi que será utilizada posteriormente em combinação com fibras de vidro (Godara *et al.*, 2010) ou carbono (Inam *et al.*, 2010), para produzir compósitos tricomponente, o próprio processo de fabricação do compósito limita o teor de carga que pode ser incorporado, atingindo, normalmente, entre 0,025%-0,50% (m/m). Uma outra característica da nanocarga é que por estar em baixa concentração não aumenta significativamente as propriedades mecânicas do compósito (Silva LV, 2011).

Assim, a primeira parte deste estudo é dedicada a estudos preliminares, onde foram investigadas as interações da carga na matriz epoxídica e possíveis modificações na resina causadas pelo processo de dispersão da carga. Em seguida, são mostrados os resultados das moldagens dos compósitos tricomponente e de suas propriedades.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é obter compósitos poliméricos híbridos (tricomponente) por RTM, com resina epóxi reforçada com fibras de vidro e nanoplaquetas de grafeno, focando na otimização deste processo para aplicação aeroespacial, produzindo compósitos com capacidade de atenuação de micro-ondas na faixa de frequência de 8-12 GHz.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia de dispersão e inserção de grafeno em tecidos de fibras de vidro, com o intuito de obter um elevado teor de grafeno nos compósitos produzidos por RTM.
- Obter, por RTM, compósitos poliméricos tricomponente (resina epóxi/FV/nanoplaquetas de grafeno) com diferentes concentrações em massa de NPG.
- Avaliar o efeito do aumento do teor de grafeno nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos obtidos.
- Produzir materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE) de baixo custo, introduzindo as nanoplaquetas de grafeno como centros absorvedores em compósitos EP/FV e avaliá-los por meio da análise de refletividade na faixa de frequências das micro-ondas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Materiais compósitos e nanocompósitos

Embora não haja um consenso para o termo compósito, é possível identificar a principal característica que permeia o termo - no caso, a combinação de propriedades de dois ou mais materiais, pertencentes à mesma classe ou de classes diferentes. Para Callister (2002), um compósito é um material multifásico, produzido de forma artificial, com fases quimicamente diferentes e obrigatoriamente separadas por uma interface distinta. Na maioria dos casos, o compósito apresenta duas fases, chamadas de matriz e reforço, sendo a primeira contínua e a segunda descontínua. A matriz aparece normalmente em maior quantidade e envolve o reforço, sendo responsável pela transferência de tensões à fibra pela interface.

A matriz é, usualmente, constituída de materiais menos rígidos e menos resistentes do que o reforço, que fica disperso na matriz. As duas fases podem ser constituídas por materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos, mas há a possibilidade de mistura de classes. As propriedades de um compósito se caracterizam como uma função das fases, com variação nas quantidades relativas dos componentes, na geometria da fase dispersa e no grau de adesão entre os materiais (Herter, 2010).

O propósito principal para a criação de um compósito é a combinação de qualidades de materiais distintos, visando o aprimoramento de características mecânicas. As características que mais buscadas para esses materiais envolvem o aumento da rigidez, da tenacidade e da resistência em condições ambientais severas ou de altas temperaturas.

De acordo com Callister (2002), a fase particulada tende a restringir os movimentos da fase matriz. Para Paz (2012), é possível que esses materiais tenham suas propriedades de rigidez aumentadas pela dispersão de partículas finas, que devem estar distribuídas por igual ao longo de toda a matriz. Contudo, as propriedades de resistência à tração e à flexão não são tão melhoradas.

Propriedades e características de compósitos reforçados com fibra estão intimamente relacionadas ao comprimento, diâmetro e dispersão da fibra. A

resistência do material é consideravelmente influenciada pela orientação e concentração das fibras. A interface em compósitos exerce papel fundamental na determinação das propriedades e desempenhos do material (Paz, 2012).

O campo de aplicação dos materiais compósitos é bastante amplo, de artigos simples destinados ao consumidor final, como utensílios domésticos, até o desenvolvimento de alta tecnologia militar. O uso dos compósitos é difundido pelas suas características mecânicas, tais como leveza, resistência, baixo custo de manutenção, facilidade de moldagem e capacidade de produção em escala industrial. Além disso, o compósito também possibilita aplicações específicas, com a obtenção de materiais únicos. As principais desvantagens estão no seu reaproveitamento e reciclagem, ainda muito limitados (Herter, 2010).

Segundo Chrissafis & Bikiaris (2011), a partir da década de 1930 uma variedade significativa de minerais foi introduzida em matriz polimérica com o objetivo de reduzir o custo ou melhorar as propriedades do material requerido para determinadas aplicações. Entre as cargas minerais utilizadas, estão quaisquer materiais inorgânicos particulados e as fibras de vidro curtas. A inserção destas partículas nos materiais poliméricos apresenta melhorias relevantes nas suas propriedades mecânicas.

Para que haja um aumento significativo no desempenho do compósito com o uso de reforços inorgânicos tradicionais, é necessária a inserção de elevada quantidade proporcionando um aumento no peso do produto final (Chrissafis & Bikiaris, 2011). Esta foi uma das justificativas para a investigação de nanopartículas (com pelo menos uma de suas dimensões menor que 100 nm).

De acordo com Chrissafis & Bikiaris (2011), nanopartículas possibilitam sinergismos únicos entre os materiais, podendo superar as limitações dos micro-compósitos tradicionais. Um dos aspectos que propicia essas interações diferenciadas é que, na escala nanométrica, muitas propriedades fundamentais, como as químicas, as físicas e as mecânicas dos materiais, mudam radicalmente. Estas variações têm sido determinantes na aplicação real desses nanomateriais nos diferentes segmentos industriais.

Segundo a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial, os setores que mais têm se destacado no lançamento de produtos obtidos por via

nanotecnológica, ou contendo nanotecnologia embarcada, são: energia, iluminação, automobilístico, embalagem, cosméticos, tecidos, fármacos e esportes (ABDI, 2010).

Os materiais conhecidos como nanocompósitos referem-se a compósitos em que pelo menos uma das fases é uma nanopartícula. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica (Becker 2011).

2.1.1. Matrizes poliméricas

A utilização de materiais poliméricos é comum desde a antiguidade. As civilizações do Egito e Roma dominavam o uso de resinas e graxas para a vedação de vasilhames e colagem de documentos. Nesse período, o uso de materiais poliméricos dava-se apenas na forma de resinas naturais. Somente no século XIX a síntese dos materiais foi possível. A síntese plena de polímeros, que permitem a produção de resinas termorrígidas puras ou modificadas com híbridas ou blendas só surgiu no século XX (ABMACO, 2009).

Para Callister (2002), a fase matriz atua em diversas propriedades dos compósitos reforçados com fibras. Entre as principais, estão a ligação das fibras, atuação como meio pelo qual uma tensão externa é transmitida às fibras, separação das fibras umas das outras, prevenção à propagação de trincas frágeis e proteção às fibras individuais contra danos (decorrentes da abrasão mecânica ou de reações químicas com o ambiente), evitando, assim, falhas catastróficas.

A matriz também é responsável pelo controle da transferência de tensões cisalhantes na interface fibra/matriz, e tem forte influência na tenacidade e tolerância do material ao dano. Para particulados, a matriz é a grande responsável por suportar o carregamento, pois o reforço aumenta apenas a rigidez do compósito, tendo um aumento de resistência somente próximo à partícula.

De acordo com Callister (2002), a escolha de uma matriz polimérica para confecção de um compósito deve levar em consideração três pontos: tipo de aplicação, ambiente ao qual o material será exposto e custo. As matrizes

termorrígidas, também chamadas de termofixas, possuem menor fluência e maior resistência química; por outro lado, as termoplásticas possuem maior tenacidade.

A reação de cura e o tipo de ligação entre as cadeias são responsáveis pelo enrijecimento da resina e pelas características observadas dos termorrígidos (Herter, 2010). Contudo, estes polímeros não amolecem com o aumento da temperatura, e sofrem transformações irreversíveis quando expostos ao calor. Não podem, portanto, ser reprocessados diretamente. Segundo ABMACO (2009), os refugos e sobras de processamento desses materiais, de reciclagem bastante complexa, podem ser reincorporados ao processo fabril, como partículas, após a classificação e moagem.

Os principais fatores responsáveis pela vasta aplicação de matrizes termorrígidas na confecção de compósitos (em torno de 75%) são o baixo custo, a facilidade de processamento, a excelente molhabilidade dos reforços, bom balanço de propriedades e a grande variedade de grades disponíveis. De fato, há muitos tipos de matrizes termorrígidas - puras ou modificadas com outras matrizes híbridas ou blendas – disponíveis, sendo as mais difundidas as resinas fenólicas, poliéster, éster-vinílicas e epóxi (Becker, 2011).

Para Costa *et al.* (1999), a gelificação e a vitrificação são os dois fenômenos macroscópicos mais importantes durante a cura de sistemas termorrígidos. No primeiro, a resina passa de um líquido viscoso a um gel elástico restringindo a mobilidade do sistema, devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas. Após a gelificação, o processo de cura continua mais lentamente, e o processo de vitrificação é iniciado. Nesse, a reação química começa a esfriar durante o ciclo de cura, e a resina não atinge o estado de cura total, formando um sólido vítreo a partir do monômero.

2.1.1.1. Resinas Epoxídicas

As resinas epoxídicas são largamente utilizadas na obtenção de compósitos para aplicações consideradas exigentes, como adesivos e revestimentos. A resina apresenta uma excelente resistência química e à corrosão, além de boas propriedades de adesão. Para Amico *et al.* (2011), a resina epóxi também se destaca pela estabilidade dimensional, baixa taxa de contração durante a cura, alta resistência mecânica e facilidade de processamento.

Para Faro (2012), a resina epóxi apresenta a vantagem da não formação de subprodutos ou voláteis durante a reação de cura, o que explica a baixa taxa de contração. Esse tipo de resina pode ser curado em uma larga faixa de temperaturas, e são classificados como sistemas de alta temperatura aqueles que requerem pelo menos 120 °C e se utilizam de polifenóis, isocianatos, anidridos carboxílicos e aminas cicloalifáticas ou aromáticas como endurecedor. Os sistemas epoxídicos de baixa temperatura ocorrem em temperatura ambiente ou inferior aos 120 °C e utilizam agentes de cura à base de poliaminoamidas, tióis ou aminas alifáticas primárias e secundárias.

Uma vez curada, a grande quantidade de ligações cruzadas na microestrutura provê módulo elevado e atinge bons resultados na resistência à deformação e performance em altas temperaturas. Em comparação com polímeros termoplásticos, as resinas epoxídicas são frágeis após curadas. Tensões localizadas apresentam-se como trincas, diminuindo a sua resistência e possibilitando a ruptura com pequena deformação.

O termo resina epóxi refere-se à forma curada e não curada das resinas que apresentam em sua composição, no mínimo, dois grupos epóxis terminais, conhecidos como epóxi, epóxido, oxirano ou etano epóxi (Herter, 2010). De acordo com Amico *et al.* (2011), as diversas composições de resinas epoxídicas apresentam características distintas, decorrentes do tipo de poliepóxido, do agente catalisador e dos componentes de formulação.

O processo pelo qual as resinas epóxis são convertidas em polímeros termorrígidos é conhecido como reação de cura. Nesse processo, a resina com baixa massa molar é transformada em um polímero de massa molar “infinita”,

além de ter uma estrutura em rede tridimensional que envolve segmentos da resina e do agente de cura (Becker, 2011; Riegel, 1999).

A viscosidade da resina está diretamente ligada a três componentes: massa molar média e sua distribuição, presença de solvente, e constituição química específica de cada resina epoxídica. Para Amico *et al.* (2011), a viscosidade é um fator importante para a definição da técnica de fabricação do compósito. A resina cuja utilização é mais difundida é a constituída por Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA), que ainda apresenta outras propriedades atrativas, como a baixa contração durante a cura e boa fluidez - propriedades que facilitam o processamento. O produto curado tem boa resistência física, mas apresenta estabilidade térmica e resistência à flamabilidade relativamente baixa (Suave, 2008).

Aproximadamente 90% das resinas epóxi comerciais são preparadas a partir da reação do bisfenol A (2,2-di(4'hidroxifenil)propano) e epicloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano), cuja reação produz a resina DGEBA. Sua estrutura está representada na Figura 1.

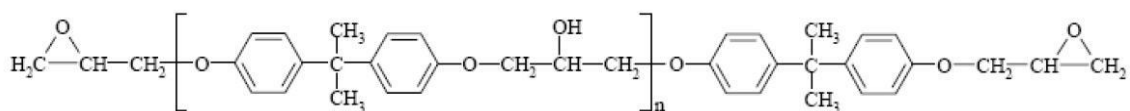


Figura 1 - Estrutura química da resina Diglicidil Éter do Bisfenol A (DGEBA).

Fonte: Suave, 2008.

2.1.1.2. Endurecedor

A reação exotérmica de cura da resina é um processo que pode ocorrer tanto em altas temperaturas quanto em temperatura ambiente; também a partir da radiação ultravioleta - conforme os produtos iniciais (agente de cura e resina) ou as propriedades desejadas para o produto final (Becker, 2011).

Trata-se de uma reticulação sempre extensiva que engloba de 10% a 50% dos meros da cadeia principal. Com o objetivo de otimizar o processo, é comum a utilização de endurecedores, aditivos e catalisadores.

As propriedades da resina curada estão intimamente ligadas ao tempo e à temperatura de cura, assim como à estrutura da resina e do endurecedor utilizados (Paz, 2012). O tipo do agente de cura utilizado no processo determina o tipo de reação de cura que ocorre e influencia a cinética de cura, o ciclo de processamento (viscosidade em função do tempo) e o tempo de gel (Faro, 2012).

Dentro da gama de agentes de cura existentes, os de amina são divididos em aminas alifáticas e aromáticas. De acordo com Becker (2011), as aminas alifáticas são altamente reativas e apresentam um tempo relativamente curto de gel em temperatura ambiente, ao contrário das aromáticas, com menor reatividade e que necessitam de elevadas temperaturas de cura (150-180 °C).

Na Figura 2, pode-se observar a reação de cura entre os grupos epóxi e amina. As aminas alifáticas reagem, basicamente, através de seus radicais de hidrogênio livres. São líquidos com baixa viscosidade, constituídos por moléculas pequenas e muito voláteis. Segundo a ABMACO (2009), os principais fatores que validam sua aplicação são cura rápida à temperatura ambiente, baixo custo, baixa viscosidade, boa resistência química e facilidade de incorporação na resina. As desvantagens são curto tempo de trabalho propiciado, grande liberação de calor (exotermia), alta toxicidade e possibilidade de causar “blush” (névoa ou oleosidade superficial).

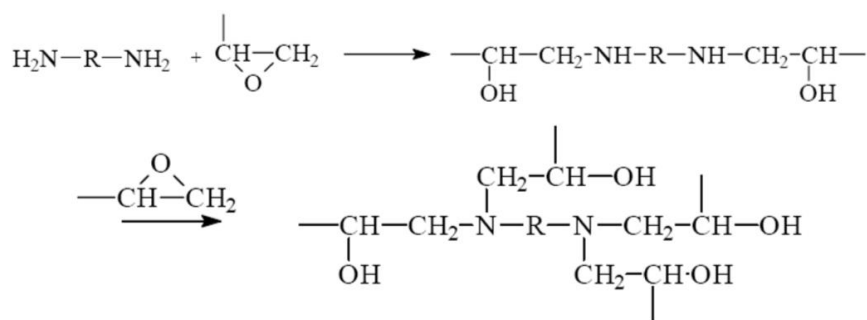


Figura 2 – Reação de cura entre grupos epóxi e amina.

Fonte: Becker (2011)

2.1.2. Fibras e reforços

A fase dispersa de um compósito, também chamada reforço, pode ser identificada na forma de fibras ou partículas. Segundo Callister (2002), os compósitos mais importantes, tecnologicamente, são aqueles em que a fase dispersa encontra-se na forma de fibras. Estes são classificados de acordo com o comprimento das fibras, que também podem ser contínuas ou descontínuas. O grau de transmissão das tensões da matriz para o reforço e as propriedades inerentes ao tipo de fibra e resina determinam as características mecânicas do compósito - tornando a magnitude das ligações interfaciais entre as fases um fator primordial.

Os compósitos reforçados com partículas também dependem de uma ligação forte na interface matriz-partícula para produzir efeitos no comportamento mecânico e obter aumento na resistência da matriz (Callister, 2002). Para Ferreira (2008), o aumento da área para interação entre a carga e a matriz viabiliza a melhora de propriedades, mesmo em baixas concentrações (2-5%), sem comprometer outras características e provendo compósitos menos densos que os convencionais.

2.1.2.1. Fibra de vidro

A aglomeração de filamentos finos de vidro forma o material conhecido como fibra de vidro. Normalmente, os filamentos têm entre 3 e 20 μm , e a fibra de vidro é composta por SiO_2 e outros óxidos metálicos (sílica). Para obter a fibra de vidro, existem dois processos. Ambos usam o vidro fundido, que atravessa uma fieira, para então serem produzidas as fibras. No primeiro processo, o vidro é pelotizado antes da fusão e formação das fibras; no segundo, mais difundido, as fibras são fiadas diretamente do forno de fusão (Becker, 2011; Levy Neto & Pardini, 2006).

Entre as principais vantagens do uso da fibra de vidro como reforço estão facilidade no processamento, alta resistência, ampla disponibilidade do material, inércia química e baixo custo. As fibras de vidro propiciam a produção de peças com inúmeros formatos e tamanhos, e são utilizadas em carros, barcos, aviões, piscinas e na construção civil. No entanto, as principais

desvantagens do material são o baixo módulo de elasticidade (se comparado a outras fibras sintéticas), autoabrasividade e pouca resistência à fadiga, quando utilizado em compósitos (Becker, 2011; Barrera, 2007; Callister 2002).

Segundo Kothari (1997), estas fibras de vidro não possuem um ponto de fusão definido, mas amolecem em torno de 2000 °C. Porém, a 1713 °C a maioria das moléculas do material pode se mover livremente (Becker, 2011). Se o vidro é resfriado rapidamente, elas são incapazes de formar uma estrutura ordenada.

Apesar do reforço suportar altas temperaturas, a maioria dos compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro tem suas aplicações limitadas a temperaturas de serviço, em torno de 200 °C (Becker, 2011), muito inferiores às suportadas pelo reforço. Nesta faixa, a maioria dos polímeros começa a escoar, fundir ou se degradar. De acordo com Levy Neto e Pardini (2006), as fibras de vidro têm condutividade térmica equivalente a 1,3 W/m.K e calor específico de 850 J/g.K.

As fibras de maior resistência são as do tipo S, mas têm dificuldade para serem estiradas pela estreita faixa de temperaturas para a formação do filamento. Segundo ABMACO (2009), a partir da variação dos componentes minerais do vidro, diversos tipos de fibras com composições químicas específicas podem ser produzidas, com propriedades também diversas.

Segundo Becker (2011), as fibras de vidro do tipo E mostram desempenho satisfatório em ambientes aquosos neutros, mas podem ser degradadas em ambientes ácidos e alcalinos. As fibras do tipo AR são compostas por ZrO_2 e NaO_2 e propiciam resistência à corrosão alcalina (Levy Neto & Pardini, 2006). O Vidro E (*Electrical glass*) tem baixo teor de álcalis, além de ser muito mais resistente do que o Vidro A (o vidro alcalino utilizado em janelas e garrafas). Devido às suas boas propriedades dielétricas, mecânicas e custo reduzido, o vidro-E é o tipo de fibra de vidro mais utilizado comercialmente.

As propriedades de um compósito que possui fibras alinhadas são bastante anisotrópicas - ou seja, dependem da direção na qual são medidas. A máxima resistência ao esforço é obtida na direção do alinhamento. Para que se desenvolva uma melhoria significativa na resistência do compósito, as fibras devem ser contínuas ou pelo menos longas. Isto ocorre quando o comprimento

da fibra (L) é muito maior do que o comprimento crítico (L_c). Normalmente, L deve ser 15 vezes maior que o L_c ($L > 15L_c$).

A melhor combinação geral das propriedades dos compósitos é obtida quando a distribuição das fibras é uniforme (Callister, 2002). Por isso, na tentativa de distribuir as fibras contínuas de forma homogênea e ordenada na matriz, são utilizados tecidos construídos a partir das fibras sintéticas, possibilitando a criação de lâminas ortotrópicas.

De acordo com ABMACO (2009), os tecidos tramados são produzidos em teares, onde se entrelaça os fios de urdume (sentido da máquina) com os fios de trama (sentido transversal). O tecido é definido pelo número de fios por comprimento (das duas direções) e a sua densidade linear. Na Figura 3 pode-se visualizar as configurações de malha mais conhecidas. Os tecidos “plain-weave” são os mais amplamente utilizados.

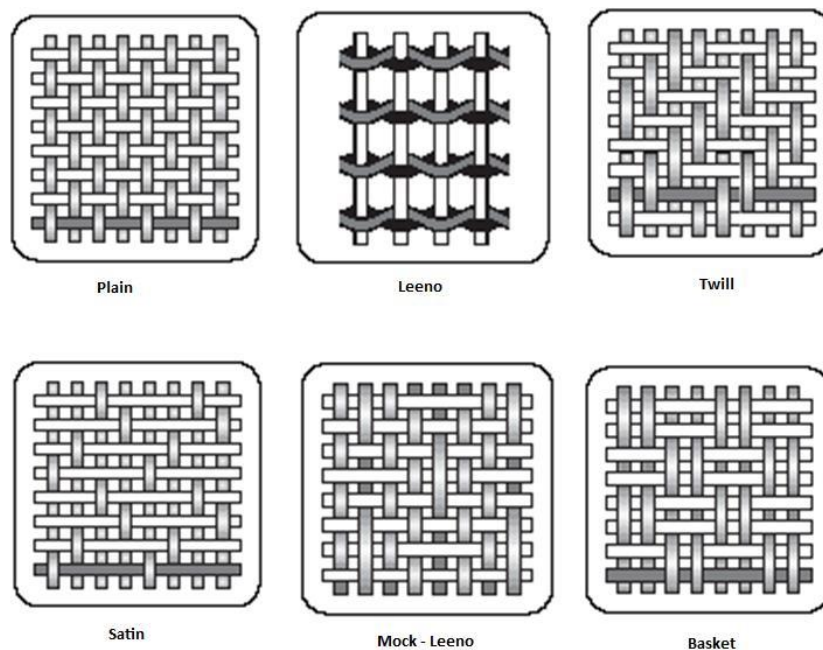


Figura 3 - Tipos de tecidos mais comuns

Fonte: (ABMACO, 2009)

2.1.2.2. Nanocargas

Nanocompósitos onde materiais inorgânicos são utilizados como fase dispersa em resinas orgânicas têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas. Segundo Chrissafisa & Bikiaris (2011), entre as cargas inorgânicas de nanoescala mais importantes estão os silicatos em camadas (ex. montmorilonita), os nanotubos (principalmente os de carbono), os fulerenos, SiO_2 , óxidos metálicos (ex. TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), as nanopartículas de metais (ex. Au, Ag), poliédrica oligomérico silsesquioxano (POSS), semicondutores (ex. PBS, CdS), negro de fumo (*Carbon Black*) e os nanodiamantes.

Uma das vantagens técnicas da incorporação de cargas inertes em estruturas de compósitos é a diminuição da contração da resina no processo de cura, minimizando as deformações ou empenamentos das peças finais. Entre as dificuldades encontradas na produção de compósitos carregados estão: traços de contaminação por metal exercem influência na polimerização (cargas funcionalizadas), cargas com impurezas podem levar à descoloração do produto final, aumento da quantidade de carga eleva significativamente a viscosidade da resina, inserção de carga pode influenciar as características de cura do sistema.

Os diversos formatos das nanocargas (Figura 4) promovem diferentes tipos de interação (Ferreira, 2008), pois as estruturas geradas pela interação e o formato dos nanoelementos em um material estão correlacionados (Damasceno, 2012). As chamadas nanopartículas compreendem os materiais que apresentam as três dimensões com medidas inferiores aos 100 nm; também chamadas isodimensionais. Elas incluem nanopartículas esféricas (como a sílica e os clusters), nanogrânulos e nanocristais. As nanocargas fibrosas apresentam duas de suas dimensões da ordem dos 100 nm e a terceira em ordem maior, formando uma estrutura alongada. Também são chamadas de nanofibras ou nanobastões. Incluem ainda os nanotubos de carbono, sílica e titânio, além de nanotubos e nanofibras de celulose.

O terceiro tipo, as nanocamadas, são as partículas caracterizadas por apenas uma dimensão em escala nanométrica, sendo também chamadas de nanofolhas. Para Chrissafis & Bikiaris (2011), o material de enchimento está presente sob a forma de lamelas com espessura na ordem de 1 nm e largura

que chega a centenas de milhares de nanômetros, tais como argilas (silicatos em camadas) e hidróxidos duplos lamelares (HDL).

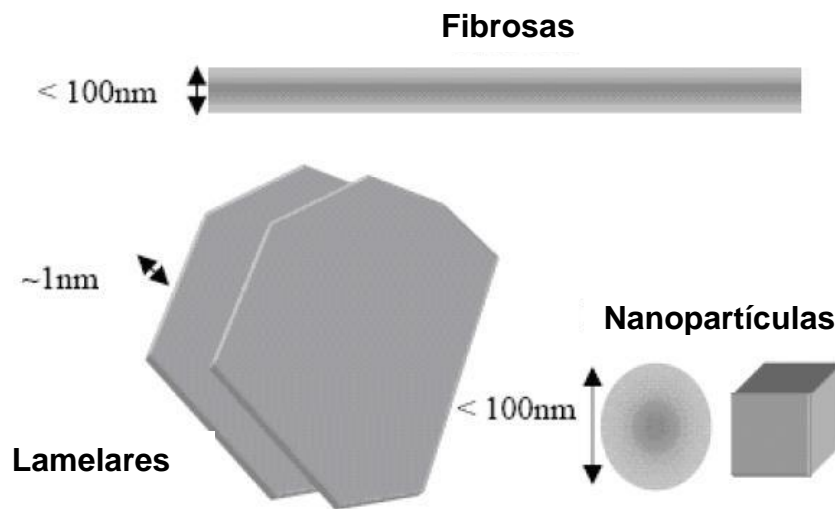


Figura 4 - Geometria de nanocargas.

Fonte: (Sperling, 1932).

Entre os vários nanoparticulados, os minerais de argila, nanotubos de carbono e as nanopartículas de sílica estão entre os mais usados para incremento das propriedades físicas, mecânicas e térmicas de polímeros (Chrissafis & Bikiaris, 2011).

As nanocargas argilominerais foram as pioneiras no desenvolvimento de nanocompósitos (Becker, 2011). Os argilomineirais têm, basicamente, dois tipos de estruturas: uma com duas camadas, do grupo da Caulinita, e com três camadas, do grupo da montomorilonita, da illita e mica (Paz, 2012). As argilas são, de forma natural, altamente hidrofílicas. Portanto, são incompatíveis com a maioria dos polímeros. De acordo com Chrissafis & Bikiaris (2011), o grau de empacotamento entre as folhas de argila apresenta distâncias interlamelares muito menores que 1 nm ($d \ll 1$ nm) - existindo uma grande barreira entrópica para a difusão do polímero fundido nesses espaços. Por isso, a intercalação com as camadas é dificultada, fazendo com que a argila precise ser tratada antes de ser utilizada em um nanocompósito. Caso a argila seja utilizada sem tratamento prévio, o produto final será um microcompósito, devido à aglomeração das camadas.

As partículas de pó de argila organofílica, para uso comercial, possuem cerca de 8 μm e à medida que são submetidas a cisalhamentos impostos pelo processo, estão sujeitas à desagregação. O fracionamento de partículas ou plaquetas em pequenas dimensões aumenta sua área superficial e a interação entre a matriz e o reforço (Paz, 2012; Robenson & Paul, 2008).

A introdução do polímero no espaço interlamelar acarreta uma significativa mudança entrópica, que pode gerar uma interação energética favorável entre o polímero e a argila organofílica. A intercalação de oligômeros de cadeias de polímeros pode ser o agente causador da expansão das galerias da argila e até mesmo da esfoliação da carga. Em estudos de compósitos polímero/argila, Robenson & Paul (2008) sugerem alternativas de escamação ou cisalhamento, como mostrado na Figura 5.

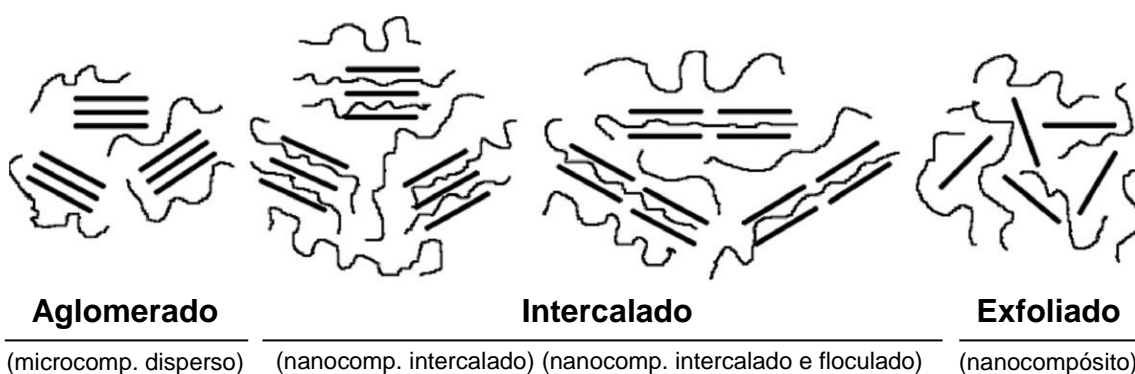


Figura 5 – Intercalação em nanocompósitos polímero/argila

Fonte: Adaptado de Chrissafis & Bikiaris (2011)

Esses estudos de esfoliação e intercalação são a base para estudos similares da dispersão das nanoplaquetas de grafeno e óxido de grafeno, que também possuem estrutura lamelar. Segundo Silva DD (2011), a literatura descreve três tipos de dispersão para quando o reforço é estruturado em camadas: aglomerado, intercalado e esfoliado.

2.1.2.2.1. Nanocargas de Carbono

Segundo Amico *et al* (2008), até meados da década de 1980 conhecia-se apenas duas formas alotrópicas do carbono em estado sólido: o grafite e o diamante (Figura 6). No entanto, em 1985, Kroto e seus colaboradores da Rice University – USA, sintetizaram um arranjo de 60 átomos de carbono unidos por ligações covalentes (Kroto *et al*, 1985). Esta molécula ficou conhecida como Buckminsterfullereno e marcou o início da era dos alótropos sintéticos de carbono (Hirsch, 2010).

A Buckminsterfullereno é a terceira forma alotrópica mais estável do carbono, e rendeu o prêmio Nobel de Química aos pesquisadores em 1996. A molécula recebeu este nome em homenagem ao arquiteto Richard Buckminster Fuller, responsável pelo desenho da clássica bola de futebol – composta por 12 pentágonos e 20 hexágonos – com o qual este arranjo de carbono C₆₀ se assemelhava (Figura7), sendo mais tarde chamado apenas de Buckyball.

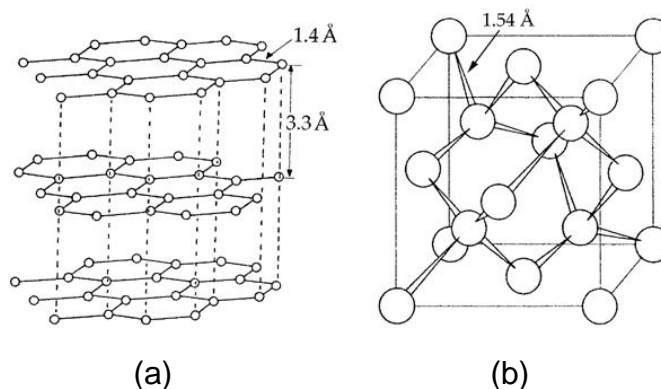


Figura 6 – Estrutura do (a) grafite e do (b) diamante

Fonte: (Cambridge, 2008).

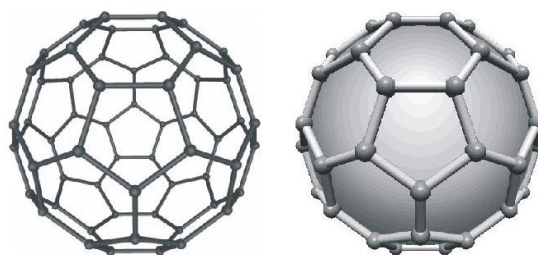


Figura 7 – Esquema de “Buckminsterfullerene”

Fonte: Adaptado de Ströck (2006) e Graber & Batten (2008)

Outras moléculas similares foram sintetizadas, com quantidades diferentes de carbono, formando – a partir de pentágonos e hexágonos – arranjos com geometria esférica. A esta família, juntamente com a “buckyball”, deu-se o nome de fulerenos (Amico *et al*, 2008).

Durante experimentos de síntese para a obtenção de fulereno, no ano de 1991, o pesquisador japonês Sumio Iijima, da NEC Corporation, descobriu, por acaso, que os átomos de carbono poderiam constituir um novo arranjo – tubos concêntricos de grafite (Iijima, 1991). O enrolamento das folhas de grafeno constituíam cilindros ocos, inicialmente chamados de buckytubes, que posteriormente foram denominados nanotubos de carbono. Estes foram classificados de acordo com o número de camadas, sendo os NTC concêntricos chamados de paredes múltiplas (NTCPM), e aquele constituído a partir de uma única folha de grafeno chamado de parede simples (NTCPS), conforme a Figura 8.

Nos NTCPM as camadas concêntricas de grafite estão distantes uma das outras em um intervalo entre 0,32 a 0,36 nm, de maneira similar à separação dos planos sp^2 do grafite. O comprimento dos nanotubos tem sido foco de pesquisa na busca pela possibilidade de utilização das suas propriedades mecânicas, ainda limitadas. Pint *et al* (2009), exploram técnicas de crescimento dos NTCPS que possibilitem a criação de um tubo contínuo.

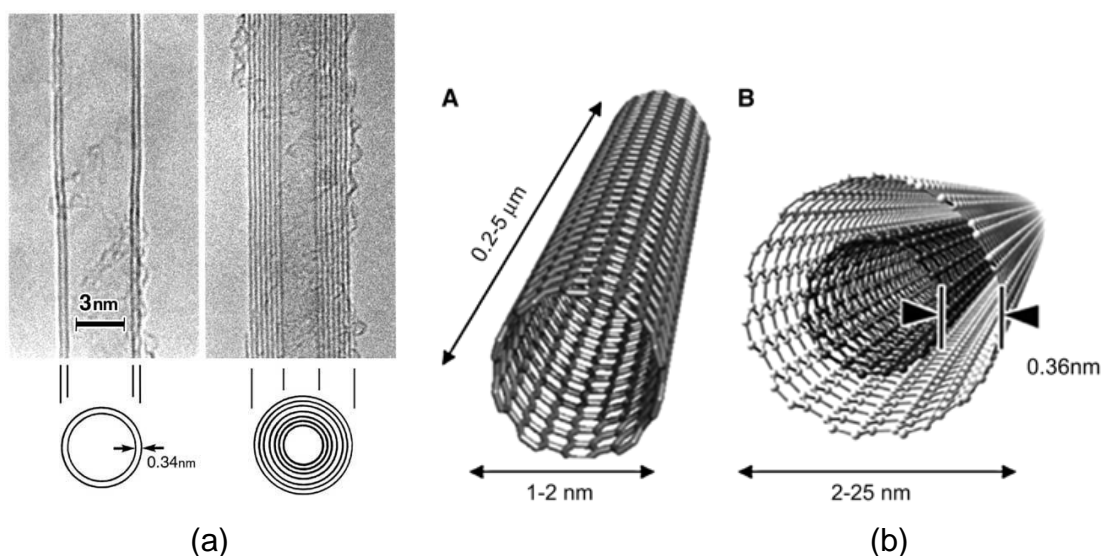


Figura 8 – Estrutura dos NTCPS e NTCPM: (a) Representação bidimensional e MET e (b) Representação tridimensional

Fonte: (Iijima, 2002 ; Reilly, 2007)

Os nanotubos de carbono são utilizados como nanocarga de reforço em uma larga variedade de polímeros, com excepcionais propriedades mecânicas e de condutividade (Chatterjee *et al.*, 2012). Para Martin-Gallego *et al.* (2011), devido à comprovação de melhorias mecânicas, elétricas e térmicas pela adição de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas, o próximo passo é esfoliar o grafite para folhas individuais de grafeno de forma viável, com o intuito de produzi-las a baixo custo e torná-las um substituto para os NTC.

Assim como os NTC, outras formas de nanocarbonos, como óxido de grafite, grafeno esfoliado e nanoplaquetas de grafeno, têm sido usadas como cargas em uma larga gama de polímeros. Segundo Chatterjee (2012), melhorias nas propriedades mecânicas, elétricas e físicas dos compósitos já foram registradas, devido às características térmicas diferenciadas do grafeno. Estas características são atribuídas à combinação de diversos fatores, como a elevada razão de aspecto (*aspect ratio*), geometria bidimensional, rigidez e baixa resistência térmica na interface.

2.1.3. Nanocompósitos de grafeno

O grafeno é o mais recente alótropo de carbono sintético descoberto. É uma molécula bidimensional constituída de átomos de carbono arranjados em uma estrutura de colmeia (Chatterjee, 2012), e que representa uma única camada da estrutura do grafite (Novoselov *et al.*, 2004). É o maior exemplo de carbono aromático expandido e foi considerado por muito tempo como um material exclusivamente teórico. De acordo com Hirsch (2010), o grafeno é o material mais estruturalmente uniforme das três famílias de alótropos de carbono sintetizadas, onde apenas as extensões da folha e as arestas podem ser diferentes da estrutura.

Em 2004, as camadas de grafeno foram separadas com sucesso por meio de uma esfoliação mecânica simples do grafite, utilizando fita adesiva (Novoselov *et al.*, 2004). Os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, que desenvolveram o método de esfoliação e investigaram as propriedades eletrônicas do grafeno, foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física em 2010.

O grafite é um material de fácil obtenção na natureza, por isso possui custo reduzido. É constituído por moléculas de carbono bidimensionais, e tem uso frequente em diversos processos industriais. Segundo Chrissafis & Bikiaris (2011), os flocos de grafite natural são estruturas em camadas com uma rede c-eixo constante de 0,67 nm. Dentro de uma camada de grafite, os carbonos hibridizados na forma sp^2 estão ligados de forma covalente e hexagonal, formando folhas individuais de grafeno (vide Figura 6). De acordo com Júnior & Casagrande (2008), essas folhas estão ligadas entre si por meio de forças de Van der Waals, consideravelmente mais fracas, resultando em propriedades altamente anisotrópicas (Chrissafis & Bikiaris, 2011). Sua estrutura dá ao material compósito melhores propriedades do que as observadas pelo uso de nanotubos de carbono.

As cargas lamelares, aliadas às suas dimensões nanométricas, possuem uma maior área superficial, além de elevada razão de aspecto (L/D) em comparação às cargas de dimensões micrométricas. As cargas lamelares são capazes de promover melhorias em todas as propriedades físicas do compósito. De acordo com Ferreira (2008), a área superficial de nanofolhas de grafite passa de 263 m²/g, já que ambos os lados da folha são acessíveis.

Segundo Júnior & Casagrande (2008), estando a carga bem dispersa na matriz polimérica, a alta razão de aspecto (200-1500) das folhas de grafeno simples - propiciado por sua espessura de ordem nanométrica (apenas 1 átomo), e alto módulo de elasticidade (1TPa), possibilitam que a nanocarga também seja capaz de aumentar, razoavelmente, as propriedades mecânicas e de barreira aos gases.

Segundo Chatterjee *et al.* (2012), as propriedades mecânicas de uma camada individual de grafeno, mensuradas por nanoindentação, exibem módulo de Young de aproximadamente 1 TPa, e resistência de aproximadamente 130 GPa. De acordo com Martin-Gallego *et al.* (2011), a resistência à fratura das folhas de grafeno é similar à dos nanotubos de carbono (CNT), e a resistência à tração chega a ser superior. Essas propriedades tornam o grafeno um dos materiais mais fortes existentes - além de poder ser produzido em larga escala, em diferentes aplicações.

A condutividade térmica de uma camada de grafeno é medida para a gama de ~3080-5150 W/mK (Chatterjee *et al.*, 2012). De acordo com Martin-

Gallego *et al* (2011), o grafite tem, ao longo do plano basal, excelentes condutividades elétrica e térmica, além de coeficiente pequeno de expansão térmica (CTE). Para Chrissafis & Bikiaris (2011), o grafeno é uma das cargas com grande aplicação potencial para blindagem eletromagnética, revestimento resistente à corrosão, retardante de chama e proteção anti-estática.

As principais formas de obtenção do grafeno são a partir do grafite, através de diferentes métodos, como a deposição química de vapor, esfoliação do grafite, crescimento epitaxial em substrato isolante, redução do óxido de grafite, aplicação de plasma e oxidação eletroquímica. Segundo Chrissafis & Bikiaris (2011), após tratamento por ultrassom, o espaçamento entre as camadas de flocos de grafite é ampliado, a dimensão e a espessura das camadas de grafite reduzidas, sendo assim chamados de nanoplaquetas de grafite (PNB).

Segundo Silva DD (2011), o método que utiliza fluido supercrítico de dióxido de carbono (scCO₂) para esfoliar o grafite e produzir grafeno, propicia a obtenção de folhas não funcionalizadas. Este processo consiste na utilização de um vaso de pressão para confinar o grafite natural na presença de scCO₂, por determinado período de tempo e, em seguida, submeter o sistema a uma despressurização rápida. Este processo visa a difusão do CO₂ por entre as camadas do grafite, promovendo a esfoliação. No entanto, esta técnica, apesar de simples, ainda possui baixo rendimento.

Chatterjee *et al.* (2012) promoveu a separação de flocos de grafite em nanoplaquetas de grafite através da imersão em uma solução composta por ácido sulfúrico concentrado 98% e ácido nítrico 95%. O processo de obtenção conta ainda com etapas de lavagem, secagem e aquecimento à temperatura de 1000 °C.

As nanofolhas de grafite aliam a estrutura lamelar e o custo baixo das argilas com as propriedades térmicas e elétricas notáveis dos nanotubos de carbono. Para Ferreira (2008), o grafeno pode ser uma alternativa para ambos, proporcionando ótimas propriedades multifuncionais.

No entanto, existem muitas dificuldades na produção do grafeno. Segundo Li & Zhong (2011), entre as questões mais críticas estão o baixo rendimento dos lotes e a deterioração das propriedades das partículas, originado pelos procedimentos de oxidação utilizados para esfoliar a grafite.

De acordo com Kuilla *et al* (2010), as folhas de óxido de grafeno (OG) só podem ser dispersas em meios aquosos – incompatíveis com os polímeros orgânicos – e, ao contrário do grafeno, são eletricamente isolantes. Estes problemas tornam o OG inadequado para a obtenção de nanocompósitos condutores. Isto, no entanto, pode ser minimizado através da modificação de sua superfície, como a redução química, que restabelece a rede de ligações grafítica sp^2 - e possibilita uma melhor dispersão na matriz.

De acordo com Martin-Gallego *et al* (2011), os nanocompósitos polímero/grafeno apresentam, comparados com o polímero puro, maior barreira térmica, a gás, retardância à chama e melhores propriedades elétricas e mecânicas. Kim *et al.* (2012), demonstram, também, a possível utilização de nanoplaquetas de grafeno como absorvedores de poluentes utilizados em materiais da construção civil.

No trabalho de Sangermano *et al* (2011) foi relatado o uso de óxido de grafeno no preparo de nanocompósitos grafeno/acrilato, por método de fotoativação. Verificou-se que as folhas de grafeno, quando devidamente distribuídas no interior da resina, dão origem a compostos transparentes com propriedades térmicas inalteradas e de maior condutividade elétrica, com teores de carga abaixo de 0,02% em peso de óxido de grafeno.

Mesmo com baixo teor de nanopartículas de grafeno foram evidenciadas melhorias nas propriedades mecânicas de nanocompósitos, como módulo e resistência, mostrando melhores resultados do que com nanotubos de carbono. Além disso, tanto folhas de grafeno, quanto de óxido de grafeno, já foram adicionadas em compósitos de matriz epóxi com o intuito de melhorar as propriedades térmicas. Shahil & Balandin (2012) apresentam um aprimoramento de 2300% na condutividade térmica da resina epóxi com apenas 10%*m/m* de carga de folhas de grafeno e NPG misturadas.

No entanto, para obtenção das melhores características do grafeno, é necessário, além da produção comercial de folhas de grafeno monocamada, o desenvolvimento de novas técnicas de dispersão. De acordo com Li & Zhong (2011), as técnicas atuais de processamento não são capazes de evitar a agregação.

2.1.4. Funcionalização e dispersão de nanopartículas

2.1.4.1 Funcionalização de folhas de grafeno e interação com resina epóxi

A transferência de carga da matriz para o reforço necessita de uma ligação interfacial de grande resistência. Assim, o compósito torna-se mais resistente do que a matriz em estado natural. Os mecanismos de adesão podem ser mecânicos, eletrostáticos, químicos e por interdifusão (Herter, 2010).

Segundo Eswaraiah *et al* (2011), a funcionalização química das folhas de grafeno, ou seja, a adição de grupos químicos compatíveis com a matriz polimérica de interesse, é uma etapa essencial na preparação de compósitos reforçados com este tipo de carga. Esta estratégia busca aumentar a adesão interfacial e também o agente pode promover uma boa dispersão das nanopartículas, melhorando a transferência de carga entre o polímero e o grafeno. É dividida em duas categorias gerais: a fixação covalente de grupo funcional à superfície grafítica e a fixação não covalente onde o material está adsorvido na superfície da nanopartícula e da resina epóxi. Os grupos funcionais aderidos ao grafeno podem ser moléculas pequenas ou cadeias poliméricas (Kuilla *et al*, 2010).

Em estudos de Eswaraiah *et al* (2011), a superfície do grafeno foi modificada com grupos hidroxila e carbonila para diminuir a formação de aglomerados. A funcionalização também propiciou uma melhor interação da carga com o solvente, melhorando a dispersão, sem a necessidade de ultrassonificação prolongada.

Práticas bastante comuns de funcionalização de grafeno utilizam aminificação, esterificação, invólucros poliméricos, modificação por isocianato e eletroquímica com o uso de líquidos iônicos. Segundo Kuilla *et al*. (2010), a adição de agentes nucleofílicos de moléculas orgânicas na superfície do grafeno é a melhor maneira de realizar a produção em massa de grafeno com superfície modificada. A amino-funcionalização é usual em práticas que visam aumentar a adesão das partículas de carbono com a resina epóxi.

2.1.4.2. Dispersão de NTC e grafeno em resina epóxi

Segundo Amico *et al* (2011), a dispersão é, provavelmente, o aspecto fundamental no desenvolvimento de um nanocompósito. Para Kuilla *et al*. (2010), o grau de melhoria propiciado pela carga está diretamente relacionado à qualidade da dispersão das nanopartículas na matriz. No entanto, a obtenção de uma dispersão satisfatória e homogênea em um meio líquido viscoso por simples agitação é consideravelmente difícil.

A dispersão uniforme das nanopartículas produz uma enorme área interfacial por unidade de volume entre o nanoelemento e o polímero da matriz. Esta grande área interfacial interna e as dimensões nanoscópicas dos nanoelementos são, fundamentalmente, o fator que distingue os nanocompósitos dos compósitos tradicionais.

De acordo com ABMACO (2009), a área de superfície específica corresponde à área exposta das partículas que, dispersas, interagem com o polímero. Quanto menor o tamanho das partículas, maior será a área superficial específica e de interação entre a carga e o polímero. Contudo, o aumento da ação das forças de Van der Waals criará maior dificuldade de dispersão e agrupamento da carga dentro da massa do polímero.

A carga pode adquirir a tendência de formar agregados durante o processo de mistura. De acordo com a ABMACO (2009), isto ocorre pelas forças de adesão entre as partículas e por conta da tensão interfacial entre partícula e polímero. Essa tendência é um fator relevante, quando há partículas de granulação inferior a 20 μm de diâmetro.

Segundo Li & Zhong (2011), dificilmente são obtidas folhas de grafeno isoladas, apresentando-se geralmente em forma de nanoplaquetas com poucas camadas. Devido ao efeito de acoplamento entre as folhas, o cristal com mais de 10 camadas começa a se comportar como uma massa de grafite.

Com o aumento da agregação, é possível que haja insuficiência na homogeneidade, rigidez e resistência compósito. Para Li & Zhong (2011), esta é, provavelmente, a razão pela qual muitos dos nanocompósitos relatados na literatura não adquirem propriedades tão boas quanto o esperado, e muito abaixo das previsões teóricas.

Um exemplo de degradação de propriedades ocasionado pela aglomeração e má dispersão pode ser encontrado nos estudos de Serena & Mariatti (2012). Os autores associaram as NPG à resina epóxi a fim de desenvolver um Material de Interface Térmica (TIM), comparado ao que utiliza diamante sintético como carga. Os compósitos com NPG exibiram propriedades três vezes mais pobres que aqueles com partículas de diamantes. As propriedades em tração e o módulo de armazenamento foram inferiores às da resina pura e a presença de vazios ocasionou redução das propriedades térmicas e mecânicas em comparação aos compósitos com diamantes.

Estudos de Chatterjee *et al* (2012) exploram a influência das nanoplaquetas de grafeno expandido as propriedades térmicas e nanomecânicas da resina epóxi. De acordo com Chatterjee *et al* (2012), a boa dispersão é crucial para as propriedades do compósito. As nanopartículas utilizadas para melhorar a ligação com a matriz de resina epóxi foram as amino-funcionalizadas. O método compreendeu a homogenização com alta pressão e o uso de calandragem com três cilindros para alcançar uma dispersão (Chatterjee *et al.*, 2012).

De acordo com Amico *et al* (2011), a sonificação está entre as técnicas mais utilizadas para distribuir NTCs em resinas epóxis. Os pulsos de ultrassom de alta potência conseguem separar os NTCs dos aglomerados e dispersá-los na resina. É através desse processo que se obtém suspensões metaestáveis de nanotubos. O método, contudo, é recomendável apenas para pequenas quantidades, pois o aumento da distância da fonte emissora causa redução significativa de energia vibracional.

Segundo Amico *et al* (2011), a elevada energia do método também pode romper os NTCs, reduzindo o seu comprimento efetivo. Os critérios de dispersão precisam ser estabelecidos para cada sistema e são dependentes da concentração e da distribuição inicial de comprimentos dos nanotubos, além da presença de solventes ou de surfactantes.

No caso das NPG, sabe-se que é muito difícil dispersar bem as folhas de grafeno na matriz. Assim, os processos de funcionalização covalente e não covalente se tornaram necessários para aumentar a dispersão eficaz das folhas de grafeno, quando estas são adicionadas à matriz polimérica. Segundo

Yin *et al.* (2011), não é possível manter as folhas de grafeno como uma dispersão estável no solvente por longo período.

São descritas na literatura algumas maneiras de dispersão por meio de sonificação, agitação magnética, agitação mecânica e calandragem, quando o nanocomponente é inserido na resina, solvente e/ou endurecedor. A alternativa mais viável talvez seja a redução da viscosidade da resina epóxi pela adição de solventes como acetona, etanol, tetraidrofurano (THF) e dimetilformamida (DMF). Porém, é necessária a remoção do solvente antes da cura da resina, visto que, mesmo em concentrações inferiores a 0,1%, esse pode diminuir consideravelmente a resistência mecânica da matriz. Outra alternativa é realizar a dispersão das folhas de grafeno no endurecedor, ao invés da resina. Por ser uma poliamina alifática e possuir uma viscosidade inferior à da resina, o endurecedor permite a dispersão das nanopartículas de forma facilitada, dispensando o uso de solventes (Amico *et al.*, 2011).

A eficiência dos processos de dispersão das nanopartículas na matriz epoxídica pode ser avaliada por diversos métodos de análise, em diferentes escalas, tais como: microscopia óptica, mapeamento por Raman polarizado, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A produção de compósitos epóxi/grafeno geralmente ocorre por meio de polimerização “In Situ”, na qual as nanopartículas são dispersas no endurecedor ou na resina líquida, e sua polimerização (reticulação ou cura) é propiciada por um agente endurecedor. Usualmente, a moldagem é feita no formato de corpos de prova, através de vazamento (*casting*) em moldes rígidos (alumínio) ou flexíveis (silicone), para ensaios específicos ou em grandes placas. Com a utilização de moldes metálicos é possível obter maior controle dimensional dos corpos de prova (Amico *et al.*, 2011).

2.3. Propriedades dos nanocompósitos

Os nanocompósitos poliméricos são considerados um dos desenvolvimentos mais promissores na área de materiais. Estudos extensivos têm sido desenvolvidos com o intuito de encontrar alternativas para os compósitos tradicionais.

De acordo com Chrissafis & Bikiaris (2011), algumas propriedades mostram melhoras substanciais com a incorporação de nanopartículas, entre elas propriedades mecânicas, como resistência, módulo e estabilidade dimensional; diminuição da permeabilidade a gases, água e hidrocarbonetos; aumento da estabilidade térmica e temperatura de deflexão térmica; retardância de chama e redução de fumaça; resistência química; condutividades elétrica e térmica; e translucidez óptica, em comparação com polímeros convencionalmente carregados.

Grafenos são utilizados com êxito em materiais compósitos, viabilizando uma grande melhora nas condutividades térmica e elétrica. É uma alternativa para blindagem e interferência eletromagnética e descarga eletrostática. Diversas aplicações na área de segurança são baseadas na superioridade da inclusão de nanofolhas de grafeno, como leveza, boa processabilidade e condutividade (Yin *et al.*, 2012).

Segundo Chatterjee *et al.* (2012), a inserção de nanocargas em compósitos de matrizes poliméricas, como a resina epóxi, pode aumentar o módulo de flexão, a dureza e a tenacidade à fratura em até 60%. Foi observado, também, um acentuado incremento na condutividade térmica, atingindo 36%, com uma carga de apenas 2% de EGNPs (nanoplaquetas de grafite expandido) funcionalizadas.

2.3.1. Estabilidade Térmica

Entre os efeitos de diferentes nanopartículas nas propriedades do polímero, muitos trabalhos avaliam o efeito na estabilidade térmica dos compósitos, porém há poucos estudos sobre o mecanismo de decomposição. A estabilidade térmica é principalmente estudada usando Análise

Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria acoplada a espectrometria de massa (TGA-MS), Termogravimetria combinada com espectroscopia na região do infravermelho (TGA-FTIR) e outras técnicas.

Chrissafis & Bikiaris (2011) destacam os principais efeitos de diferentes nanopartículas na estabilidade térmica de vários tipos de matrizes poliméricas, termoplásticas, termorrígidos e elastômeros. A cinética da decomposição térmica também faz parte desta análise, e o mecanismo de degradação térmica destes nanocompósitos geralmente está relacionado com o tipo de nanopartícula utilizada e sua quantidade, a estrutura formada durante a degradação do polímero, a impermeabilidade ao gás que inibe a formação e a fuga de subprodutos voláteis durante a degradação, e as interações entre as nanopartículas inorgânicas e os grupos reativos dos polímeros.

De acordo com Gojny *et al* (2006), os vazios do compósito também podem atuar na degradação de propriedades. Eles agem como centros de esfoliamento de fônons (*phonon scattering centers*), que reduzem a condutividade térmica dos compósitos de epóxi baseados em nanotubos de carbono.

2.3.2. Condutividade Elétrica

De acordo com Hattenhauer *et al* (2011), a elevada razão de aspecto e as ótimas propriedades elétricas dos NTC e das NPG, aliadas à versatilidade das resinas epóxis, tornam esses materiais muito promissores para a pesquisa de nanocompósitos condutores. O limiar de percolação e a condutividade elétrica dos nanocompósitos dependem de diversos fatores, das propriedades das fases constituintes, das quantidades relativas, das temperaturas de fabricação, de caracterização, da geometria e orientação da fase dispersa, da morfologia e pureza das nanopartículas, do método de preparação do nanocompósito e do método de dispersão da fase reforço (Hattenhauer *et al*, 2011). Assim, as propriedades finais do material produzido são diretamente influenciadas pela composição química do aditivo condutor, sua distribuição, razão de aspecto, orientação e forma (Arenhart, 2012).

Para Hattenhauer *et al* (2011), a adição de pequenas quantidades de NTC em resina epóxi viabilizou o aumento da condutividade dos nanocompósitos. Se houver alinhamento por campo elétrico, o aumento da condutividade pode ser ainda maior. Um incremento de, aproximadamente, cinco vezes quando comparadas com as amostras onde os nanotubos estão dispersos de forma randômica. Contudo, este aumento só foi percebido em frequências baixas - próximas de 102 Hz (Hattenhauer *et al*, 2011).

Para Arenhart (2012), a teoria da percolação explica a condutividade elétrica das misturas poliméricas condutoras. A teoria da percolação é baseada na formação de uma rede percolativa na matriz de polímero isolante. Assim que a concentração do aditivo condutor ultrapassa um determinado valor crítico, há um significativo aumento da condutividade elétrica da mistura. Isto ocorre pela formação de caminhos condutores, que favorecem o transporte de elétrons na matriz isolante.

De acordo com Serena & Mariatti (2012), quando 0,5% do volume das nanoplaquetas de grafeno foram adicionados, a condutividade elétrica da película fina de epóxi subiu de $7,14 \times 10^{-7}$ para $1,02 \times 10^{-3}$. Esse efeito aponta que o limiar de percolação do grafeno está bem abaixo ao do diamante sintético. Sendo o limiar da percolação o ponto onde há uma mudança repentina na condutividade elétrica, o resultado já era esperado, pois o grafeno é um condutor elétrico.

2.4. Compósitos tricomponentes

A inclusão de nanopartículas como uma terceira fase em compósitos tradicionais já reforçados por fibras tem despertado interesse de pesquisa. Os requisitos de rigidez em um compósito reforçado com fibra são satisfeitos pela arquitetura do reforço fibroso nos meso- e microníveis. No entanto, a melhoria na resistência do compósito é controlada também pela tenacidade da matriz e pela interface desta com as fibras. De acordo com Godara *et al.* (2010), as nanopartículas, em uma terceira fase, podem atuar modificando as propriedades da interface fibra/matriz, aumentando, assim, a resistência do compósito.

Porém, quando a nanocarga é inserida na resina ou depositada sobre as fibras, para a produção de um compósito tricomponente (Godara *et al.*, 2010), o próprio processo de fabricação limita a quantidade que poderá ser incorporada. De forma geral, essa baixa concentração de carga não aumenta significativamente as propriedades mecânicas (Silva LV, 2011). No entanto, esses materiais podem ser interessantes para uma série de aplicações dos setores civil e militar. Possuindo ainda mais relevância quando associados a processos produtivos que, como o RTM, são largamente difundidos e utilizados pela indústria.

Existem alguns trabalhos na literatura utilizando CaCO_3 (Garay *et al.*, 2010), nanoargilas (Romanzini, 2012), nanotubos de carbono (Silva, LV, 2011) e hidróxidos duplos lamelares (Becker, 2011) na moldagem de compósitos por RTM, visando avaliar a influência da adição dessas nanocargas no processo de moldagem e nas propriedades do compósito final. No entanto, não se encontram trabalhos utilizando nanoplaquetas de grafeno em compósitos tricomponente moldados por RTM.

A moldagem por transferência de resina é um processo de deposição onde uma resina termorrígida, com viscosidade baixa, é injetada à baixa pressão através de um reforço seco previamente disposto em um molde fechado. As principais etapas desse processo são a colocação de reforço no molde, o enchimento do molde e a polimerização da resina. O RTM possibilita a fabricação de peças geometricamente complexas e com funções integradas (Campbell, 2003). O processo de RTM é um processo versátil e largamente utilizado nos setores automotivo e aeroespacial para a obtenção de peças com espessura uniforme e bom acabamento nas superfícies interna e externa. É, também, o método de obtenção discutido nesta dissertação.

Para a ABMACO (2009), um parâmetro que requer atenção especial: é preciso que a viscosidade seja baixa o suficiente (0,1 a 1 Pa.s à temperatura ambiente) para permitir que a resina infiltre totalmente a pré-forma. No processo de moldagem, os reforços podem ser mantas ou tecidos (vidro, carbono, aramida, naturais ou híbridos) e a resina termofixa líquida é injetada sob uma pressão de cerca de até 5-10 bar dentro de um molde (rígido ou semirrígido), no qual os reforços, insertos e núcleos de espuma foram previamente colocados de maneira adequada.

É possível usar o vácuo para facilitar a impregnação do reforço pela resina. Este processo é chamado VARTM e possibilita a fabricação do material compósito e da peça acabada, de acordo com a natureza dos componentes e da geometria da peça em alguns minutos.

De acordo com a ABMACO (2009), o ferramental desse processo deve suportar grandes pressões de trabalho, especialmente no fechamento, realizado com grampos ou prensas. Isto se deve ao fato de que a injeção da resina no molde é feita exclusivamente pela pressão de injeção para o preenchimento de sua cavidade, que já está preenchida com o reforço. Os moldes de RTM são geralmente de aço usinado ou fundido, com o desenho das peças ou com a superfície de moldagem feita de resinas especiais de ferramentaria, tais como sistemas epóxi carregados com pós metálicos de alta resistência. Podem exigir, também, sistemas de aquecimento e resfriamento.

Para assegurar uma boa distribuição e a inclusão uniforme das nanopartículas nos laminados, algumas técnicas exploram o crescimento e a deposição da carga diretamente sobre as fibras. Segundo Godara *et al.* (2010), estudos de técnicas para crescimento de NTC em fibras frequentemente exibem degradação das propriedades de tração das fibras. Neste caso, a redução da resistência chegou a 30%, do módulo de Young a 10% e de tração a 40%.

Outra alternativa, utilizada para a deposição de NTC na superfície da fibra, é através da dispersão da carga na formulação do agente de acoplamento (*sizing*) da fibra. De acordo com Godara *et al.* (2010), esta rota aproveita as técnicas desenvolvidas para a dispersão de nanopartículas em resina e não induz danos às fibras. Os resultados dos testes revelaram que, com essa técnica, houve um aumento da resistência ao cisalhamento interfacial de até 90%.

Alguns artigos abordam a dispersão de nanopartículas através de deposição direta sobre a fibra do compósito tricomponente, explorando métodos como imersão e pintura com pincel e rolo (Silva LV, 2011; Godara *et al.*, 2010). A pulverização das nanopartículas sobre a fibra com uso de aerógrafo ou pistola de pintura a ar comprimido pode ser testada, a fim de obter uma nova rota de dispersão.

2.5. Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)

Segundo Folgueras (2005), a utilização das micro-ondas tem origem na história da concepção e utilização do radar (*Radio Detection and Ranging*). As ondas eletromagnéticas recebidas ou transmitidas pelo radar fazem parte do espectro eletromagnético (Figura 9) e a faixa de frequências abrangida vai desde poucos megahertz até frequências na faixa do ultravioleta ($f > 3 \times 10^{15}$, $\lambda < 10^{-7}$ m). No entanto, a maioria dos equipamentos é construída para operar na faixa das micro-ondas, entre 1 e 40 GHz.

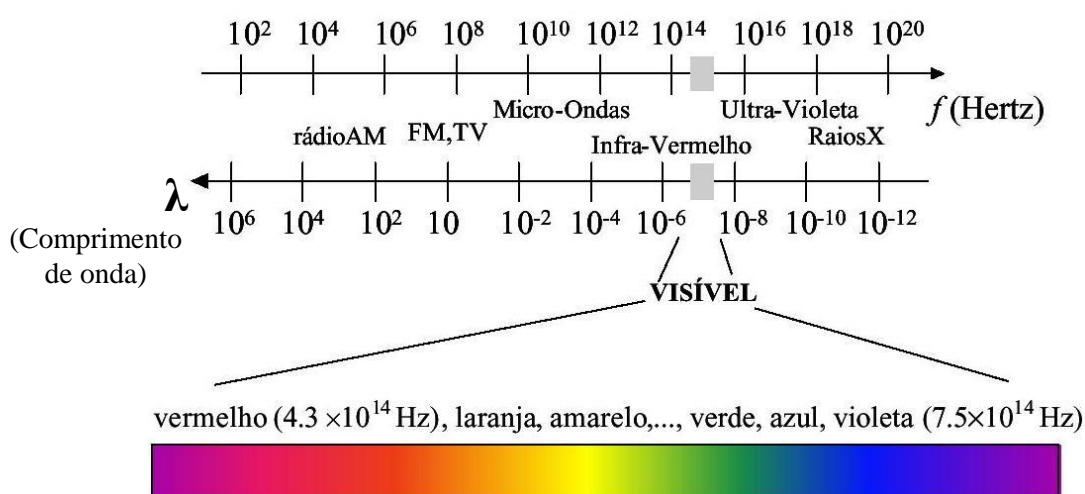


Figura 9 – Espectro eletromagnético

Fonte: (Hashimoto, 2003)

Segundo Eswaraiah *et al* (2011), o aumento do uso de radiação em altas frequências para sistemas eletrônicos, especialmente em banda-X (8,2-12,4 GHz), e frequências em banda larga, gera preocupação com chances de deterioração do ambiente de ondas de rádio. A interferência eletromagnética (EMI) ocasiona efeitos adversos em equipamentos eletrônicos, entre eles a falsa operação, devido às ondas eletromagnéticas e a fuga de informações em telecomunicações sem fio.

Devido aos problemas decorrentes da EMI em produtos comerciais, desenvolveu-se o estudo da compatibilidade eletromagnética (EMC – *Eletromagnetic Compatibility*). Segundo Marinho (2010), a EMC pode ser definida como a capacidade de um sistema eletroeletrônico funcionar

corretamente em ambiente eletromagnético, não sendo fonte de interferência, ou seja, com ausência de EMI.

A interferência eletromagnética pode ser diminuída com a utilização de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE ou RAM – *Radar Absorbing Material*), ou de estruturas absorvedoras de radar (RAS – *Radar Absorbing Structures*). Os MARE são materiais com características elétricas e magnéticas específicas. Segundo Marinho (2010), esses materiais absorvem as ondas eletromagnéticas e convertem a energia em calor, através das estruturas química e física do material. A propagação da onda é dependente da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética relativa do meio e do material.

Os materiais que possibilitam a atenuação de ondas eletromagnéticas baseiam-se em três técnicas (CGEE, 2010). Na primeira técnica, o cancelamento de fases da onda incidente em um determinado comprimento de onda. Nesse, a radiação incidente e a refletida no material se cancelam no seu interior, promovendo uma interferência destrutiva. Isto só é possível quando as ondas estão com as fases invertidas em 180° e a atenuação da onda incidente varia entre 25 e 30 dB. Caso a inversão seja menor que 180° , o cancelamento será parcial.

Na segunda técnica, o espalhamento da onda em várias direções é promovido pela multireflexão desta nos diversos níveis da superfície dos absorvedores devido à rugosidade do material. Assim, a onda é refletida em diferentes direções, diminuindo a intensidade para a antena receptora. Na terceira técnica, são utilizados materiais com perdas magnéticas e dielétricas, chamados centros absorvedores. Isto envolve a atenuação da intensidade do campo da onda eletromagnética incidente pela conversão da energia da onda em calor, no interior do material. Neste caso, é necessário ajustar a impedância da superfície do absorvedor de forma que a onda incidente penetre e se propague nesse material.

Segundo Marinho (2010), a propagação do campo eletromagnético em um meio é função da permissividade elétrica e da permeabilidade magnética deste meio. Por isso, os metais e os compósitos metálicos costumam ser utilizados como materiais de blindagem de EMI, devido à sua alta condutividade e eficiência.

De acordo com o tipo de centro absorvedor utilizado, o MARE pode ser classificado como absorvedor magnético, dielétrico ou híbrido (magnético e dielétrico combinado). Segundo Folgueras (2005), estes centros absorvedores são aditivos que promovem a atenuação da radiação e podem ser partículas de carbono, polímeros condutores, materiais inorgânicos e as ferritas. A matriz selecionada, para a preparação de um MARE, atua como suporte do centro absorvedor, permitindo a obtenção de um material absorvedor, de fácil processamento e boas propriedades mecânicas. Para Eswaraiah *et al* (2011), devido aos materiais metálicos apresentarem baixa resistência química, à oxidação e à corrosão, densidade elevada e dificuldade de processamento, os compósitos poliméricos à base de carbono têm se sobressaído.

Compósitos poliméricos contendo nanopartículas condutoras estão entre as mais novas alternativas para aplicações de EMI (*Electromagnetic Interference* – Interferência Eletromagnética) e ESD (*Electrostatic Discharge* – Descarga Eletrostática). Para Yan *et al.* (2012), isso se deve às propriedades superiores destes materiais, tais como: custo baixo, leveza, boa processabilidade e condutividade. Para Liang *et al.* (2009), a blindagem efetiva (SE) de um material compósito depende, principalmente, da condutividade, constante dielétrica e razão de aspecto intrínseca à carga. Estas características tornam as NPGs uma boa alternativa de reforço para MARE de matrix epoxídica. As nanopartículas de grafeno formam uma rede condutora na matriz de resina epóxi, e o aumento na propriedade de EMI e SE é atribuído ao aumento da condutividade do compósito. De fato, as nanopartículas com elevada condutividade e relação de aspecto, como os NTCs e as nanofolhas/nanoplaquetas de grafeno e grafite, são utilizados para melhorar a condutividade de compósitos poliméricos e reduzir o limiar de percolação (F_c) (Yin *et al* (2011)). O limiar de percolação é definido pela concentração mínima de aditivos condutores, necessária para que o compósito efetivamente conduza eletricidade (Arenhart, 2012). Segundo Yin *et al* (2011), muitos trabalhos com grafeno confirmam a obtenção de baixo menor de percolação.

Para que um compósito se torne condutor, a concentração de carga deve ser superior ao limiar de percolação. No entanto, elevadas concentrações de aditivo estão associadas ao aumento de custo e perda de propriedades mecânicas.

O aumento da quantidade de carga NPG no polímero visa o crescimento no número de interconexões realizadas pelas nanopartículas, o que leva a mais interações entre essas e a radiação incidente - aumentando a eficiência da blindagem (Eswaraiah *et al*, 2011). O aumento da SE ocorre a partir da relação entre o fator de perda dielétrica e a capacidade do material de absorver energia (Figura 10).

A SE é definida como a razão logarítmica entre a entrada e a saída da energia de radiação. Em geral, a eficiência de todo o material de proteção é expressa em decibéis (dB). De acordo com Eswaraiah *et al* (2011), quanto maior o nível de decibéis de EMI SE, menos energia é transmitida através do material de blindagem. O valor de blindagem efetiva de interferência eletromagnética (EMI SE) mais requerido em aplicações comerciais é de 20dB.

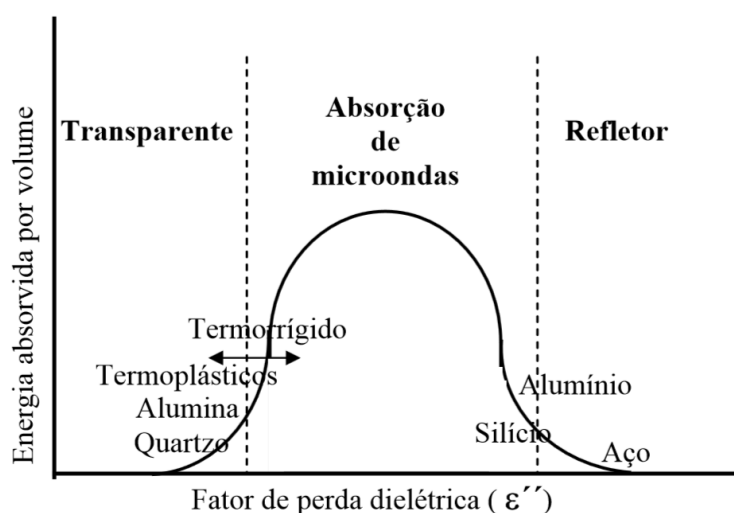


Figura 10 – Relação entre o fator de perda e a absorção de energia

Fonte: (Folgueras, 2005)

De acordo com Folgueras (2005), materiais que apresentam elevada condutividade e baixa capacidade de armazenamento de energia, como os metais, possuem alta perda dielétrica. Nesses casos, a profundidade de penetração da onda no material aproxima-se de zero, fazendo com que se apresente como um material refletor de radiação. Os materiais que possuem baixo fator de perda dielétrica permitem que a onda penetre no meio, tendo pouca energia absorvida pelo material e apresentando um comportamento transparente à radiação eletromagnética. Para os MARE, as características de

condutividade elétrica e o fator de perda dielétrica devem estar em equilíbrio, de modo a favorecer que a maior parte da energia seja atenuada.

2.5.1. Técnicas de caracterização de MARE

As técnicas de caracterização eletromagnética de materiais absorvedores de radiação envolvem, fundamentalmente, a determinação de três variáveis relacionadas com a interação da onda com o material: absorção, transmissão e reflexão. Segundo Folgueras (2005), as técnicas envolvem o uso de guias de ondas, arco NRL (*Naval Research Laboratory*) ou câmara anecóica.

Os possíveis caminhos que a energia da onda eletromagnética percorre dentro de um material podem ser observados na Figura 11. A energia incidente (E_i) no material equivale ao somatório das energias envolvidas (E_r - Energia refletida, E_t - Energia transmitida, E_a - Energia absorvida, e E_d - Energia dissipada), ou seja, $[E_i = E_r + E_t + E_a + E_d]$. O termo que se refere à energia dissipada (E_d) é, normalmente, desconsiderado, pois a caracterização é feita relacionando o material em teste com uma referência (refletor perfeito) nas mesmas condições. A energia absorvida (E_a) não necessariamente aquece o material, pois esta resposta é dependente das suas características intrínsecas deste, e a absorção pode estar atuando em sentido oposto. Isto é, perdendo calor (Folgueras, 2005)

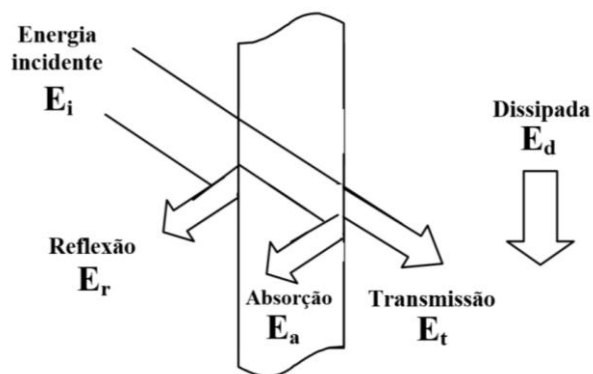


Figura 11 – Esquema dos caminhos da energia em um material

Fonte: (Folgueras, 2005)

A relação entre E_i e E_r , chamada Refletividade, pode ser observada na equação **Refletividade (dB) = $10 \times \log E_r/E_i$** . Além disso, a porcentagem de E_a e a diferença de energia entre o sinal emitido e recebido pela antena receptora, ou seja a atenuação da radiação em decibéis, também podem ser relacionadas (Tabela 1 – vide valores detalhados em Anexo 1) e possibilitam a leitura dos resultados em faixas de absorção, determinando suas possíveis aplicações.

Tabela 1 – Relação entre atenuação e absorção da radiação incidente

Atenuação da Radiação (dB)	Radiação Absorvida (E_a) (%)
0	0
-5	68,38
-10	90,00
-15	96,84
-20	99,00
-30	99,90
-40	99,99

Fonte: Adaptado de Folgueras (2005).

Valores de absorção na faixa de 50% de absorção são utilizados em sistemas de baixa interferência, como em salas de instrumentação. Materiais com taxa de absorção entre 80-85% são utilizados na indústria de telecomunicações em antenas de transmissão de dados, telefones celulares, televisores, computadores, entre outros. No entanto, valores de absorção acima de 90%, viabilizam a utilização dos MARE em aplicações que exigem elevados níveis de absorção, como nas áreas de EMI SE e militar.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os métodos de processamento e as técnicas de caracterização dos nanocompósitos e dos compósitos tricomponente produzidos. Para facilitar o entendimento das atividades desenvolvidas nesta dissertação, as atividades de estudo foram divididas em duas etapas. As etapas e a sequência de procedimentos desenvolvidas são apresentadas esquematicamente em forma de fluxograma na Figura 12.

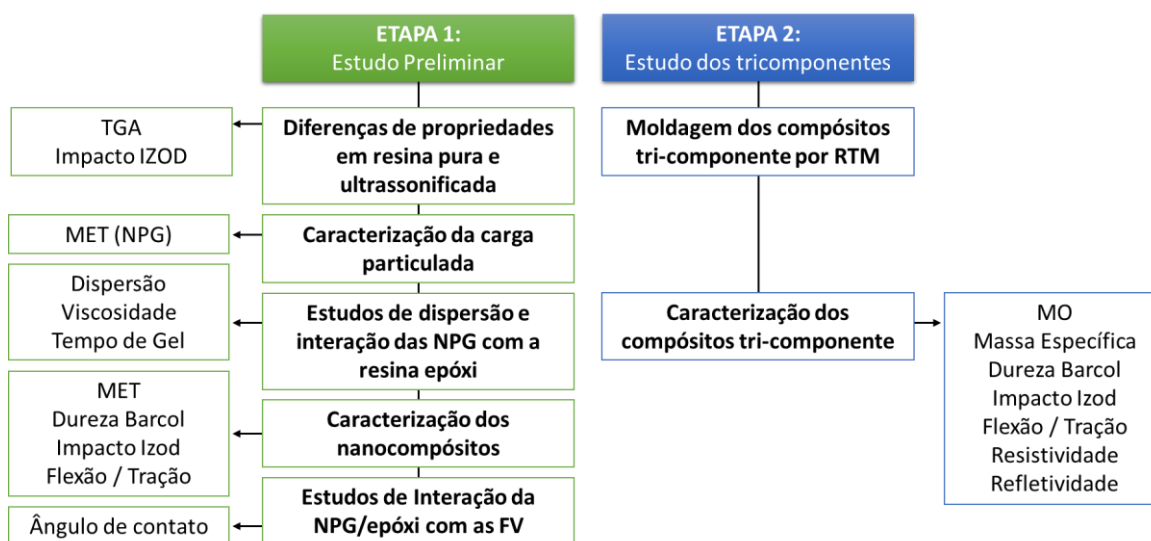


Figura 12 – Fluxograma geral das etapas de estudo desenvolvidas.

3.1. Materiais Utilizados

Como substrato para a obtenção dos nanocompósitos e dos laminados, foi utilizada a matriz polimérica de resina epóxi Araldite LY1316 do tipo diglicidil éter de bisfenol A, em conjunto com o endurecedor trietilenotetramina Aradur HY 951, ambos fornecidos pela empresa Huntsman.

Foram utilizados como carga particulada e centros absorvedores de radiação eletromagnética Nanoplaquetas de Grafeno (NPG), fornecidas pela Strem Chemicals Inc., com diâmetro em torno de 5 μm e espessura entre 6–8 nm. Como reforço fibroso dos compósitos tricomponente foram utilizadas 5 camadas de tecido tipo Twill Weave (300 g/m^2) de fibras de vidro fornecido pela empresa Fibertex.

Como material altamente permeável, para a moldagem em RTM, foi utilizado um promotor de fluxo de polipropileno (PP) comercial, fornecido pela empresa Owens Corning.

3.2 Métodos

3.2.1. Dispersão das NPG

As nanopartículas de grafeno foram incorporadas diretamente na resina e se seguiu 30 min de ultrassonificação pulsada em um ultrassom de alta potência – Sonics/Vibracell VCX 750, com amplitude de 33%, em intervalos de 20 s e pausas de 5 s. A avaliação da dispersão foi realizada por meio de microscopia óptica, com um aumento de 50 vezes. Estudar o efeito do ultrassom no processo, as amostras foram preparadas de duas maneiras: (a) agitação manual por 2 min à temperatura ambiente e (b) agitação manual seguida de 30 min de ultrassonificação.

3.2.2. Avaliação da viscosidade e tempo de gel

As medidas de viscosidade foram obtidas por meio da utilização de um Viscosímetro Brookfield modelo RVT, utilizando sensor de cisalhamento *spindle* SC4-34 e rotação de acordo com a viscosidade do fluido, de forma a obter um torque dentro da faixa de precisão do equipamento. O experimento foi realizado em temperatura ambiente ($25\text{ °C} \pm 3\text{°C}$).

O tempo de gel e a temperatura máxima de cura foram determinados conforme o método da Society of the Plastics Industry (SPI), em conjunto com a norma ASTM D2471. O ensaio foi realizado a 23 °C e a contagem do tempo começava a partir da adição do iniciador à resina.

A medida do tempo de gel da resina se deu pela utilização de um termopar assistido por computador. Foi utilizado 100 g de resina, acrescido de 13% de endurecedor e da nanocarga.

3.2.3. Moldagem por casting e ensaios térmicos e mecânicos

A nanocarga foi introduzida na resina nas proporções de 0,10% m/m, 0,25% m/m, 0,50% m/m, 1,0% m/m, 2,0% m/m, 3,0% m/m e 4,0% m/m e o sistema ultrassonificado pelo processo de dispersão conforme descrito na seção 3.3.1. Após o resfriamento da dispersão até a temperatura ambiente, foi incorporado o endurecedor obedecendo a proporção de 100:13 (13%) resina: endurecedor, e em seguida foi realizada a homogeneização por agitação manual. Após a dispersão, foram realizadas moldagens por vazamento em moldes de silicone, e cura à temperatura ambiente por 24 h e pós-cura em estufa a 70 °C por 2 h.

Moldes de silicone foram previamente confeccionados com os formatos dos corpos de prova (Figura 13) definidos pelas normas utilizadas nos ensaios mecânicos. Foram produzidas oito famílias de amostras, sendo uma denominada *Branco*, onde a resina foi simplesmente misturada ao endurecedor. As outras sete famílias de amostras têm suas nomenclaturas definidas de acordo com a porcentagem de carga adicionada.

As imagens do nanocompósito e da nanocarga, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizaram o microscópio operado na tensão de 80 kV com emissão termiônica de elétrons de filamento de tungstênio. O equipamento pertence ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

Os nanocompósitos produzidos por casting foram avaliados através dos ensaios de:

- (a) dureza Barcol, utilizando a norma ASTM D2583-07, com medidas em cinco pontos em cada corpo de prova;
- (b) resistência ao impacto, realizado com martelo de 2,75 J, utilizando a norma ASTM D256, e 5 corpos de prova (comprimento: 65 mm, espessura: 3,5 mm) para cada família (Figura 13b);
- (c) tração, realizada na máquina universal de ensaios INSTRON 3382, com célula de carga de 5 kN, auxiliada por dois extensômetros analógicos (axial e transversal), de acordo com a norma ASTM D638, e utilizando-se 5 corpos de prova para cada família (Figura 13a).

A caracterização térmica foi realizada por meio de Análise Termogravimétrica (TGA), com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e

aquecimento de 25 a 975 °C em atmosfera de ar sintético; e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), na frequência de 1 Hz em equipamento de DMA - TA Instruments Modelo 2980.

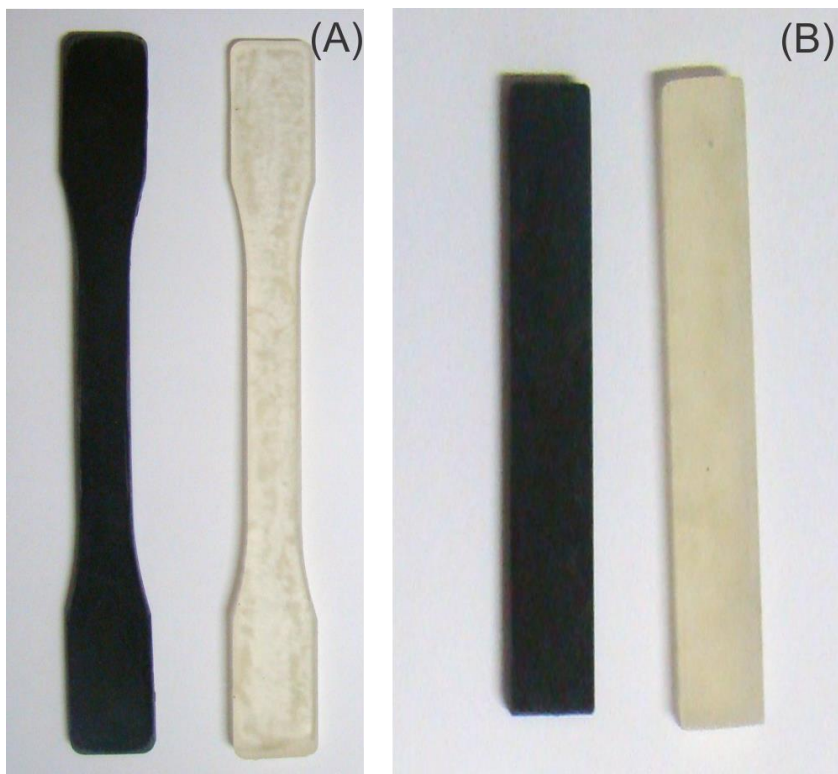


Figura 13 – Corpos de prova produzidos por “casting”: (a) CPs para o ensaio de tração e (b) CPs para o ensaio de flexão.

3.2.4. Ângulo de contato

Para as medidas de ângulo de contato foram preparadas, por meio de ultrassonificação, dispersões com todas as porcentagens de carga. Em seguida, a dispersão foi disposta, com uma agulha de costura convencional, em forma de minúsculas gotas sobre um monofilamento de fibra de vidro, previamente retirado do tecido e fixado em um suporte de papel.

As gotículas de resina foram observadas por microscopia óptica de luz transmitida. Os dados de cosseno dos ângulos de contato foram utilizados para estimar o grau de molhabilidade da fibra pela resina (com ou sem NPG) através do método semi-analítico, baseado na Equação de Young, proposto por Wu & Dzenis (2006).

3.2.5. Seleção e montagem dos tecidos

Neste trabalho, foi utilizado tecido com trama *Twill Weave*, também conhecido como Sarja. Segundo Campbell (2003), tecidos de sarja são usados frequentemente, pois têm melhor flexibilidade do que os tecidos lisos e são conhecidos por sua boa molhabilidade durante a impregnação. Neste tipo de trama, uma ou mais urdiduras tecem alternadamente sobre e sob dois ou mais preenchimentos de forma repetitiva regular, produzindo o efeito visual de uma "nervura" em linha reta ou na diagonal do tecido.

O arranjo dos tecidos foi construído com o intuito de balancear o compósito, evitando que as nervuras do tecido orientassem o fluxo para apenas um dos lados dentro do molde. Por isso, as camadas foram montadas de forma espelhada (Figura 14). Entre as seções de camadas foi inserido um promotor de fluxo com a função de ampliar a permeabilidade do conjunto e balancear as dificuldades ocasionadas pelo aumento da viscosidade da resina com a presença da carga.

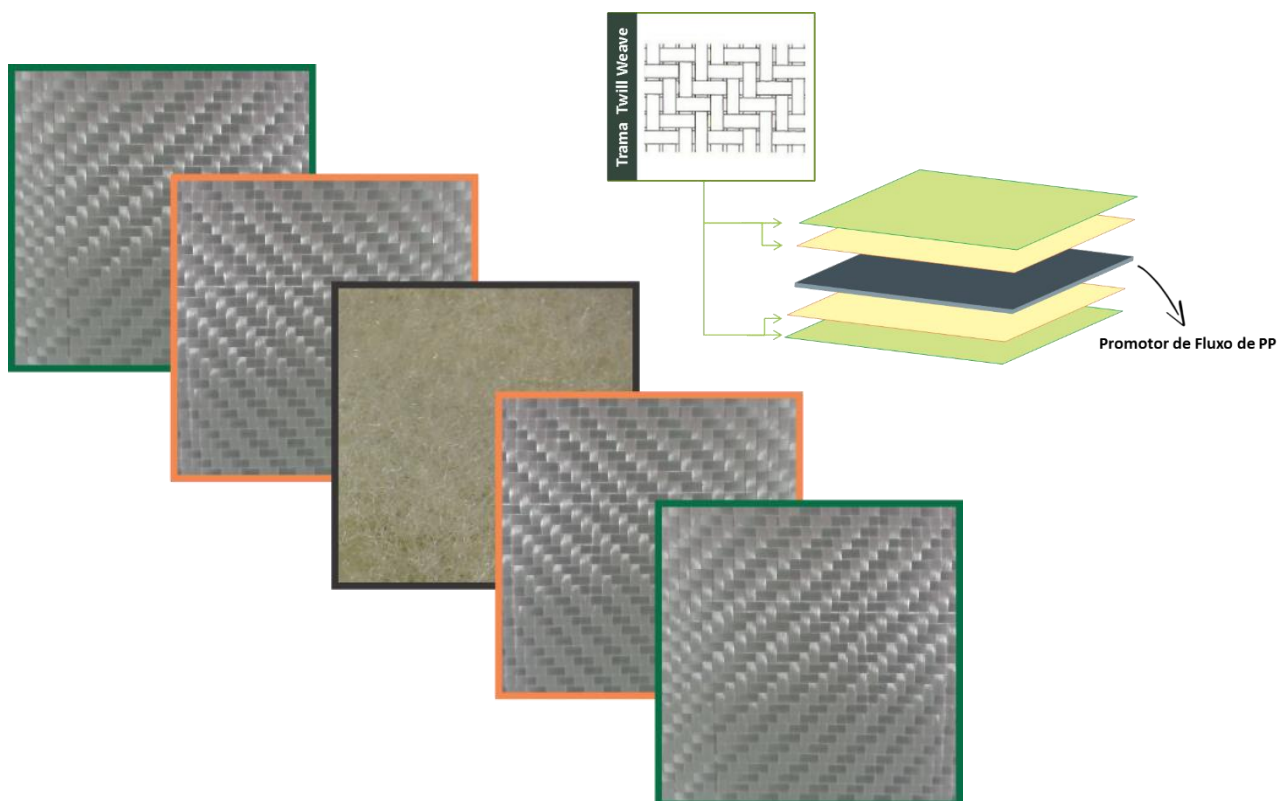


Figura 14 – Montagem das camadas de tecido

3.2.6. Desenvolvimento e adaptação do método de injeção por RTM

O sistema de moldagem por RTM foi utilizado para injetar as dispersões de resina carregada e produzir os compósitos tricomponente. O sistema é composto de vários equipamentos que incluem: compressor, vaso de pressão, molde superior em vidro reforçado, cavidade inferior do molde em aço, controlador e transdutores de pressão.

Primeiramente foram feitos testes utilizando o sistema de injeção radial com bico de injeção central e saída nos quatro cantos do molde. No entanto, as moldagens não apresentaram bons resultados para a resina carregada. Em trabalho semelhante, Silva LV (2011) optou por remover as camadas de tecido imediatamente acima do *inlet* de injeção, porém isto resultou em um menor aproveitamento da área do laminado moldado e não evitou a filtração das nanocargas pelas fibras.

Optou-se então por um método de injeção por RTM no qual a entrada de resina se deu através de dois *inlets* localizados nos vértices de um dos lados do molde, mantendo 3 saídas do lado oposto (Figura 15). Os pontos de entrada aplicaram uma pressão constante de 0,8 bar, controlados por um controlador de pressão (*druck*) durante toda a moldagem. Este método foi capaz de produzir laminados de boa qualidade e foi utilizado para a confecção dos compósitos tricomponente deste trabalho.

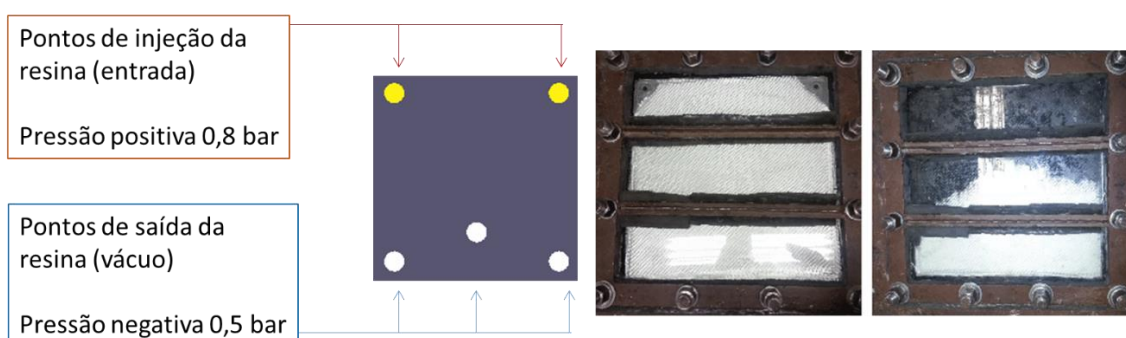


Figura 15 – Esquema das entradas e saídas do molde RTM

Conforme observado na Figura 15, as pontas de todas as camadas de tecidos foram removidas nas imediações dos *inlets*. Esta estratégia permitiu que a resina, não sofresse filtração inicial, acessando prontamente a camada interna de promotor de fluxo.

A fim de otimizar o fluxo de resina dentro do molde, especialmente as carregadas, foi incluído na linha de moldagem um sistema de pressão negativa auxiliado por bomba à vácuo. A pressão negativa de 0,5 bar auxiliou a impregnação das fibras com a resina carregada e as três saídas (*outlets*) possibilitaram o controle manual da linearidade do fluxo, através da liberação e do fechamento do fluxo das mangueiras com o uso de alicates de pressão.

O *trapping* é um dispositivo de segurança que fica na linha de saída da moldagem a fim de assegurar a integridade da bomba à vácuo. Na Figura 16, pode-se ter uma visão geral do aparato montado para moldagem.

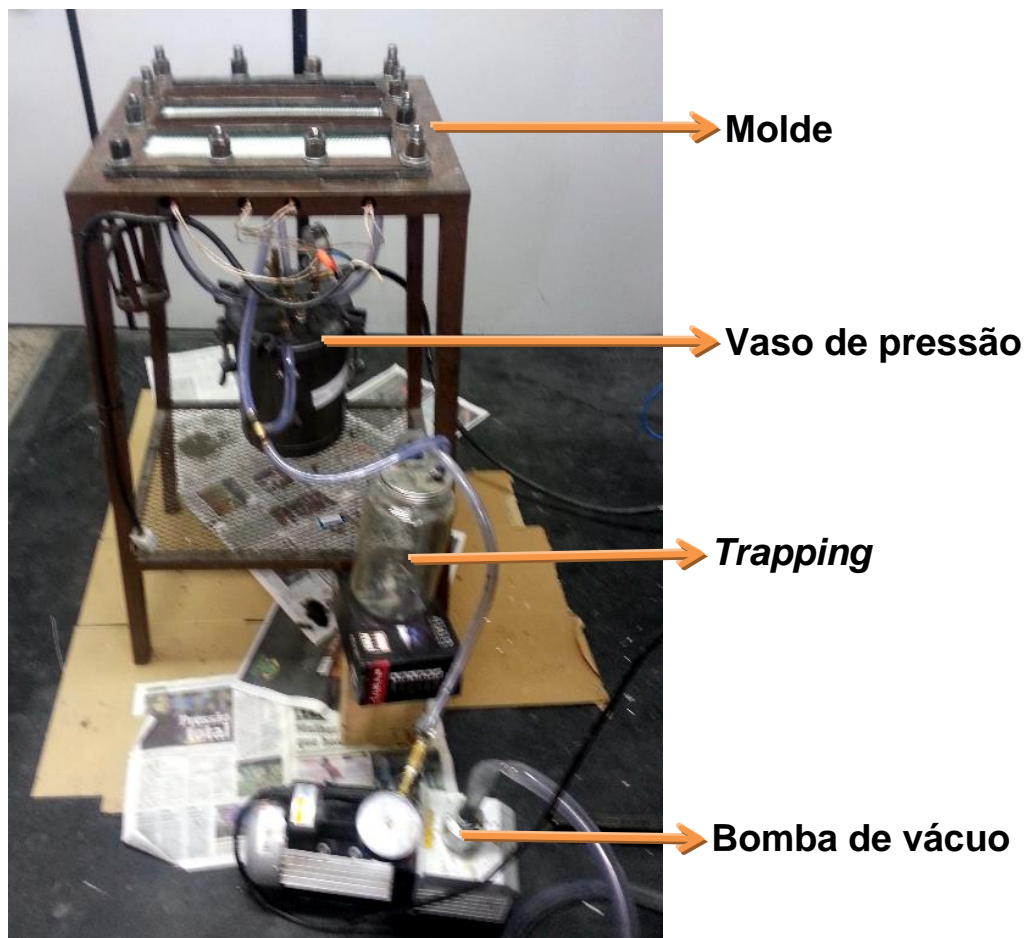


Figura 16 – Sistema de moldagem por RTM utilizado

A moldagem por RTM propriamente dita ocorre com a preparação do molde, a disposição das cinco camadas de tecido e o seu fechamento. Todos os compósitos bi- (Epóxi/FV) e tricomponente (Epóxi/FV/NPG) foram moldados por RTM com infiltração na forma de placas planas de 300 mm x 300 mm x 2 mm (Figura 17).



Figura 17 – Placa de compósito tricomponente moldada por RTM

O preparo do molde começa com a colocação da borracha de vedação, seguida da aplicação de desmoldante no molde (aço) e no contramolde (vidro). Após a secagem do desmoldante, o *layup* fibroso foi colocado na cavidade já previamente montada. Os doze parafusos do molde foram fechados aplicando-se um torque controlado de 15 N.m. A vedação do molde é muito importante para a qualidade final do compósito, pois evita a entrada de ar e a perda de material.

Então, a resina epóxi com a nanocarga previamente ultrassonificada passa por um processo de desaeração em estufa a vácuo por 7 min antes da adição do endurecedor. Faz-se a mistura por agitação mecânica por 5 min e transferência para um suporte descartável, seguido de uma segunda degasagem por 5 min.

Após, a resina é transportada para o vaso de pressão e é iniciada a infiltração RTM, utilizando uma pressão constante de 0,8 bar até o preenchimento total do molde. A injeção de resina é então interrompida e todas as saídas trancadas com cliques. A cura da placa ocorre dentro do molde fechado por 24 h à temperatura ambiente. A pós-cura dos compósitos é feita na estufa a vácuo por 3 h a 80 °C.

Pode-se resumir a metodologia para obtenção das placas de compósito no fluxograma apresentado na Figura 18:

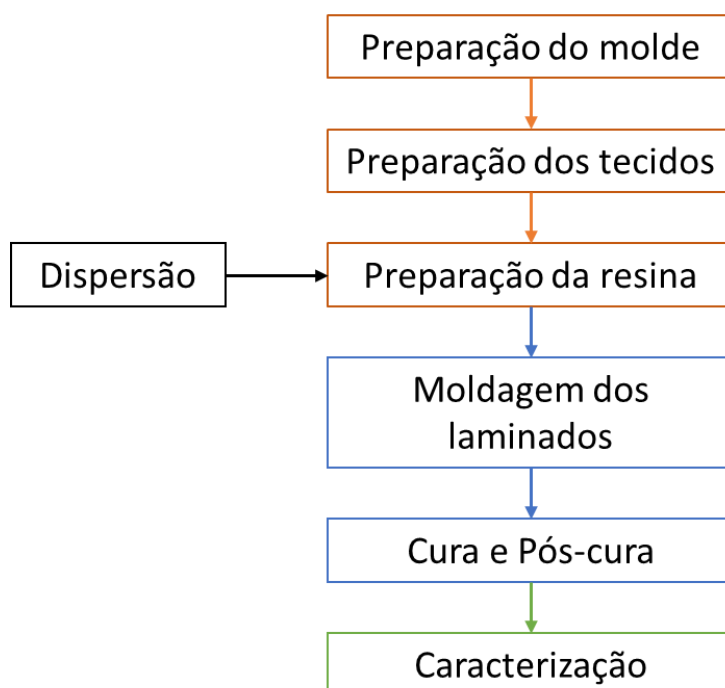


Figura 18 – Fluxograma das etapas da moldagem por RTM

3.2.7. Caracterização dos compósitos tricomponente

A avaliação dos compósitos se deu por meio de diversos ensaios descritos a seguir. Para a análise da microestrutura foi utilizado o microscópio óptico de luz refletida Axio Carl Zeiss – Axio Scope, com cinco amostras de cada família embutidas em resina epóxi, polidas utilizando o processo metalográfico e uma politriz com lixas de granulação entre 100 e 600, com água e alumina - AlO₂:H₂O (20:80).

Para o ensaio de dureza foi utilizado o Durômetro Barcol Bareiss, modelo BS61II, de acordo com a norma ASTM D2583, com medidas em cinco pontos em cada corpo de prova. Foram analisadas cinco amostras por família. O ensaio de Impacto Izod foi realizado na máquina de impacto Izod CEAST, modelo Impactor II, com martelo 5,5 J segundo a norma ASTM D256. Foram utilizadas 5 amostras de 63,5 mm x 12,7 mm por família.

As análises mecânicas de tração e flexão foram realizadas em máquina universal de ensaios INSTRON 3382. No ensaio de tração, utilizou-se corpos de prova (CPs) de 250 mm x 25 mm x 2mm, célula de carga de 30 kN e velocidade de 2 mm/min, de acordo com a norma ASTM D3039. O ensaio de flexão foi realizado de acordo com a norma ASTM D790, utilizando 8 CPs, de 12,7 mm x 3,2 mm x 6,4 mm por família, e célula de carga de 5 kN.

A análise de resistividade elétrica foi realizada no Laboratório do Centro Tecnológico de Polímeros – SENAI a partir de um eletrodo modelo KEITHLEY 6517B, um Fixture de medida KEITHLEY 8009 e assistido por um Software Modelo 6524, com CPs de 100 mm x 100mm, segundo a norma ASTM D257-07. A análise de refletividade foi baseada no uso do arco NRL, com 8 placas de 200 mm x 200 mm, para a faixa de frequências de 8,2-12,4 GHz e em temperatura ambiente (25 °C) no Laboratório de Caracterização Eletromagnética do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA).

A densidade dos compósitos foi medida por picnometria, utilizando quatro amostras amostras de pelo menos 3 g para cada família, segundo a norma ASTM D792, com água destilada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo preliminar

O objetivo desta etapa do trabalho foi investigar a eficiência do reforço fornecido por nanoplaquetas de grafite em diferentes proporções de frações de volume, avaliar sua interação com a matriz epoxídica através das propriedades obtidas nos nanocompósitos, e prever a viabilidade da utilização da carga para a tenacificação do polímero puro e na presença das fibras. Também foi avaliada a influência do processo utilizado para a dispersão da carga, na resina epóxi. Mapeando as diferenças observadas em algumas propriedades de amostras de resina pura, que passaram pelo processo de ultrassonificação, em comparação com amostras de resina que não foram submetidas a nenhum processo. O conhecimento gerado por esta etapa serviu como base para a confecção dos compósitos tricomponentes na etapa seguinte.

4.1.1. Características da resina pura e da ultrassonificada

Em todos os processos realizados com duas referências, uma chamada Pura (resina epóxi sem ter sido submetida a nenhum processo) e outra chamada Ultrassonificada (resina pura submetida aos mesmos processos utilizados para a dispersão da carga), foi observada uma significativa mudança de cor nas amostras após a ultrassonificação (Figura 19). Segundo Mendes (2012), a degradação em polímeros é um fenômeno visível pela presença de amarelamento, escurecimento e/ou fragilização e, pode acarretar alterações nas propriedades mecânicas. No entanto, essa mudança de cor pode ser explicada mais pela formação de ligações cruzadas decorrente da agitação das cadeias do que pela quebras das cadeias (degradação) da resina epóxi.

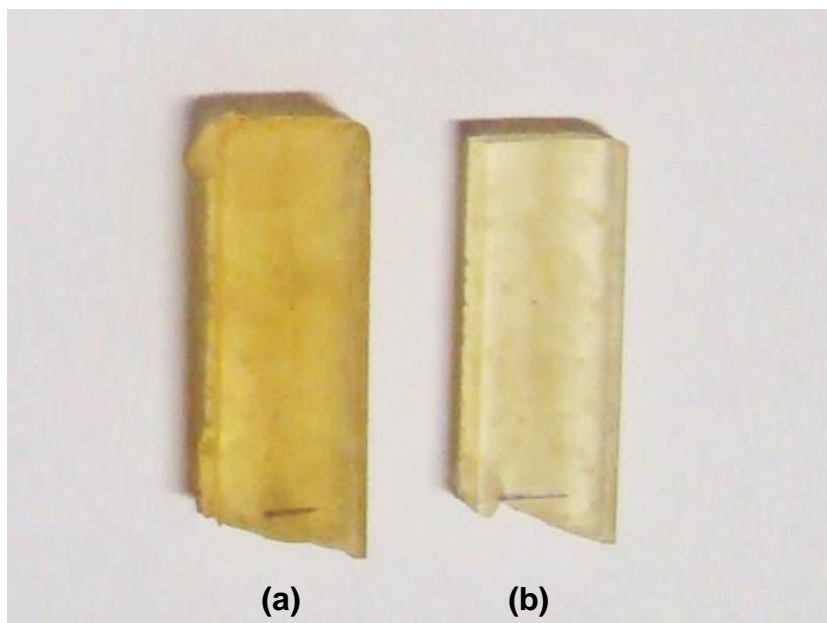


Figura 19 - Diferença de coloração entre a (a) resina submetida à ultrassonificação e (b) resina “in natura”.

Na tentativa de entendimento das mudanças nas propriedades da resina ocasionadas pelo método de dispersão foram realizadas, também, análises térmicas e ensaios mecânicos. Na análise termogravimétrica (TGA) apresentada na Figura 20, é possível visualizar o deslocamento de 8 °C na posição do pico de inflexão máximo, o ponto mais alto da curva. Também, a decomposição da resina ocorre em um único estágio para ambas as amostras, entre 356 °C e 484 °C.

A partir das curvas de TGA e da derivada, visualiza-se uma pequena diminuição da temperatura e aumento e o estreitamento entre os picos da derivada para a resina ultrassonificada. Indicando que essa mudança de cor nas amostras pode ser explicada pela formação de ligações cruzadas instigadas pela agitação das cadeias.

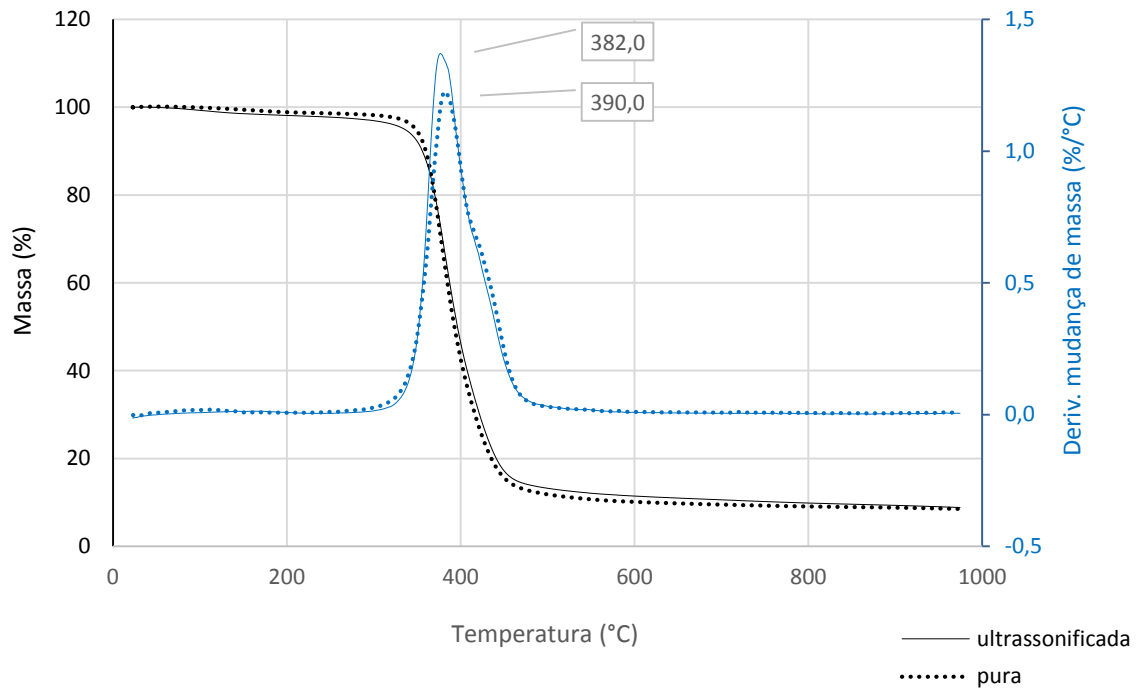


Figura 20 – Curvas de TG e DTG da resina ultrassonificada em comparação com a resina pura

A análise termo dinâmico-mecânica (DMA) tem se mostrado uma valiosa ferramenta para estudar a estrutura das cadeias moleculares de polímeros reticulados. O estudo da região de transição vítrea por DMA envolve, neste estudo, a medida dos módulos de perda e armazenamento do material a uma dada oscilação de temperatura.

As curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das amostras de resina pura e ultrassonificada obtidas por DMA estão apresentadas na Figura 21. Como pode-se observar, a resina ultrassonificada apresenta uma variação significativa na temperatura e na largura do pico de $\tan \delta$. O deslocamento da curva da resina ultrassonificada para temperaturas maiores, a suavização da mesma, o aumento da T_g , e a diminuição da altura do pico indicam o enrijecimento da estrutura pelo aumento da reticulação das cadeias poliméricas. A diminuição do módulo pode estar indicando um princípio de degradação da resina.

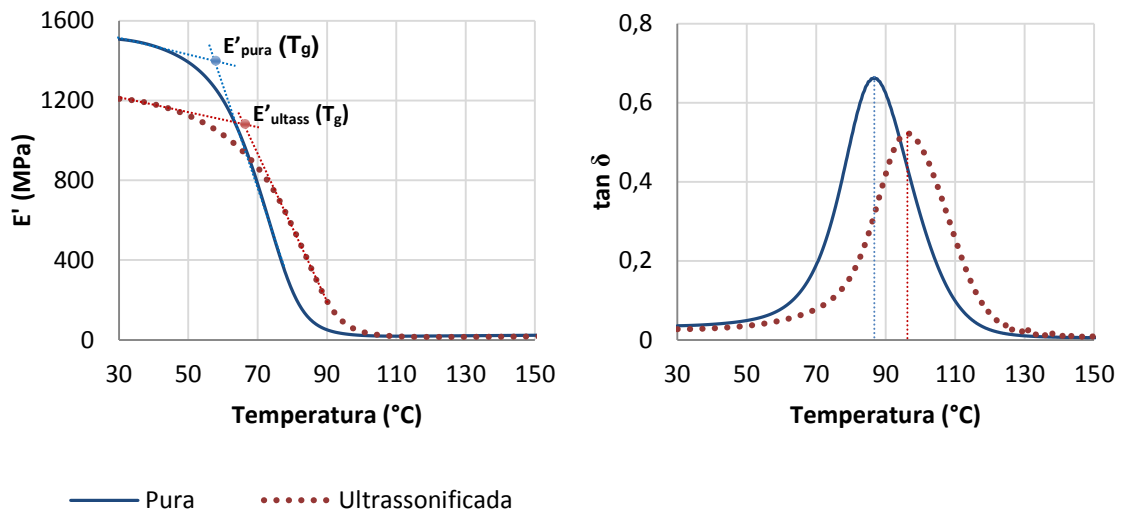


Figura 21 - DMA comparativo entre das amostra de resina pura e ultrassonificada.

A partir do ensaio de dureza (Figura 22) das amostras de resina pós-curada foi possível observar uma tendência de redução nos valores de dureza com o processo de ultrassonificação. No entanto, a diferença dos valores foi pouco significativa, permanecendo dentro do desvio. Pode-se concluir, então, que o aumento da reticulação das cadeias não interfere diretamente na propriedade de dureza da resina. Este ensaio serve como uma medida indireta de rigidez e está condizente com o resultado de E' o que indica um aumento da fragilidade da resina com o aumento da reticulação promovido pela utilização de ultrassom.

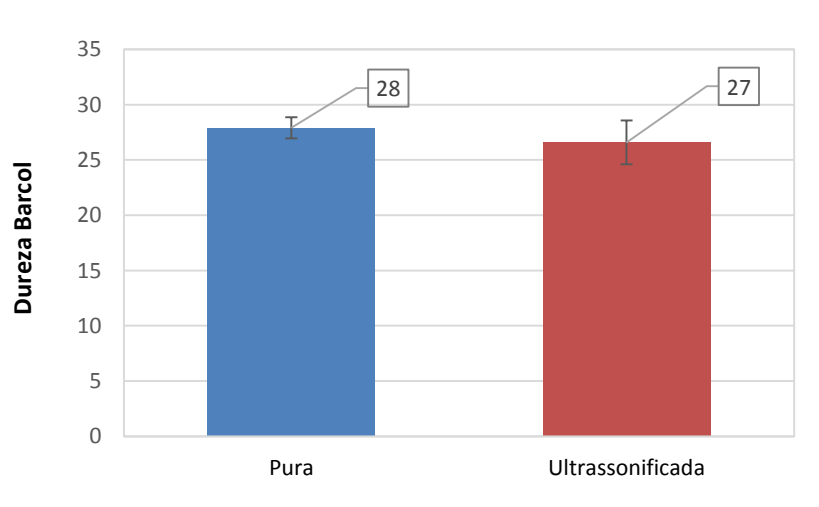


Figura 22 – Comparação de dureza entre a resina ultrassonificada e a resina pura

Conforme mostra a Figura 23, as diferenças de resistência ao impacto foram pouco significativas, tendo havido um pequeno aumento para a amostra ultrassonificada, mas ainda dentro do desvio padrão. Assim, os resultados dos ensaios mecânicos variaram pouco, comprovando que ultrassonificação não influi diretamente nas propriedades mecânicas da resina epóxi.

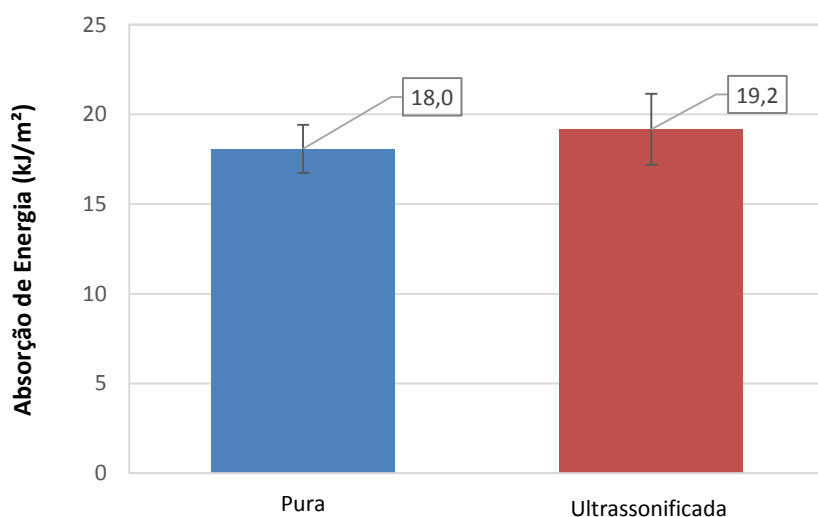


Figura 23 - Absorção de energia das amostras de resina ultrassonificada em comparação com a resina pura

4.1.2. Estudos de dispersão e interação das NPG em resina epóxi

4.1.2.1. Caracterização da carga nanoparticulada

Neste trabalho foram utilizadas nanoplaquetas de grafeno como carga de reforço dos compósitos tricomponente e nanocompósitos. Imagens de MET do pó de NPG, adquirido comercialmente, são mostradas na Figura 24. As camadas se encontram unidas através de ligações secundárias, formando a estrutura lamelar e, em certas áreas, formando agregados promovidos pela alta energia superficial das nanopartículas. As NPG se apresentam como empilhamentos de folhas de grafeno, com largura de aproximadamente 3 μm (Figura 24a) e espessura variável entre 8-6 nm.

As nanoplaquetas também podem se desestabilizar e, através do enrolamento, se apresentar na forma de nanotubos. Na Figura 24b é visível o princípio de enrolamento das bordas de uma das nanoplaquetas e a ocorrência

de um nanotubo na parte superior da imagem. O aparecimento de nanotubos pode ser considerado como impureza, mas não prejudica as características da carga.

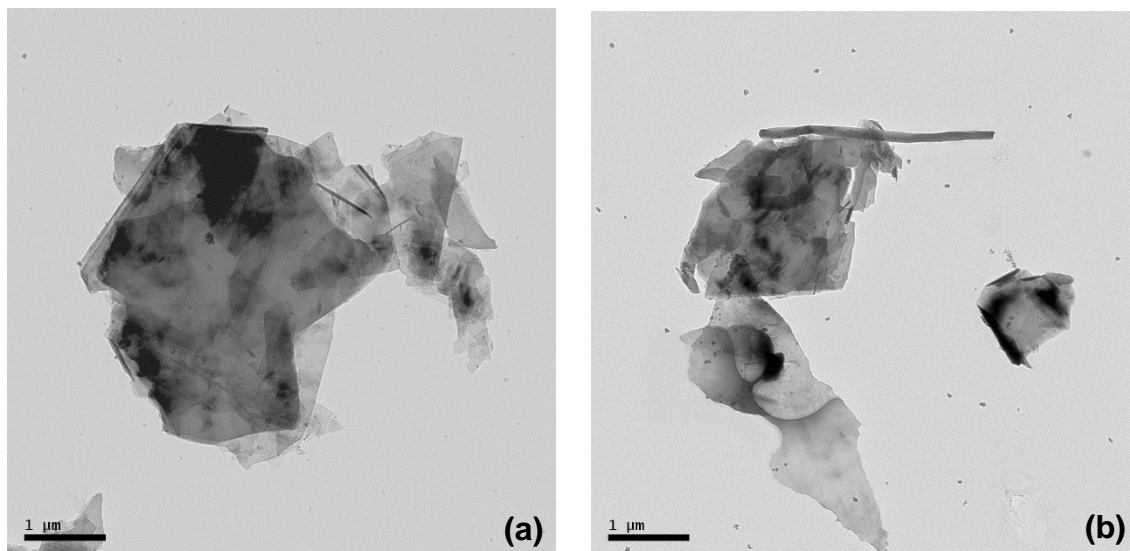


Figura 24 – Imagens MET das NPG: (a) morfologia das nanoplaquetas e (b) visualização de enrolamentos em camadas desestabilizadas.

4.1.2.2. Estudos de dispersão

Para se estabelecer o método que foi empregado na confecção dos nanocompósitos epóxi/grafeno foi necessário estabelecer estratégias para a dispersão das folhas de grafeno na resina ou no endurecedor, com ou sem o auxílio de solventes e surfactantes (Amico *et al.*, 2011). Neste trabalho, a carga foi dispersa diretamente na resina, sem a adição de solventes, a fim de minimizar etapas e promover maior facilidade de incorporação através de um método mais prático.

No entanto, a dispersão da nanocarga é um aspecto importante no estudo dos nanocompósitos, devido à tendência inerente das NPG de formarem aglomerados. A técnica utilizada visou a fragmentação dos aglomerados proporcionada por uma única etapa de ultrassonificação por 30 minutos. Este experimento foi realizado utilizando-se uma gota de amostra entre-lâminas em um microscópio óptico de luz refletida.

Na Figura 25, a resina com 0,1%*m/m* de carga aparece antes (A) e após (B) a ultrassonificação. É possível perceber que, antes da ultrassonificação, há

pequenas aglomerações de NPG em pontos dispersos da resina e depois do processo, não há aglomerações relevantes. Para a carga de 0,25%*m/m*(A) é possível perceber mais e maiores pontos de aglomeração do que com a carga de 0,1%*m/m*(A). Após a ultrassonificação, a maioria das aglomerações foi fragmentada, porém, alguns pontos mantiveram-se com dimensão similar ao da carga de 0,1%*m/m*(A), antes da ultrassonificação.

Nas imagens de dispersão da carga de 0,5%*m/m*(A) é possível perceber grandes aglomerações, e após a ultrassonificação, a maioria das aglomerações foi dispersada, com resultado semelhante ao obtido com carga de 0,25%*m/m*(B). Para a carga de 1%*m/m*(A), é possível perceber uma grande aglomeração, em forma de cadeia, concentrada, e outras menos dispersas. Em comparação com a carga de 0,5%*m/m*(A), a carga de 1%*m/m*, antes da ultrassonificação, tem menos aglomerações de maior tamanho. Após a ultrassonificação, é possível visualizar algumas aglomerações, mais significativas que as da carga 0,25%*m/m*(A).

Para concentrações maiores de nanocarga não foi possível realizar a avaliação através de MO de forma satisfatória. A alta concentração de carga e a cobertura da resina pelos aglomerados restringiu a visualização da dispersão. Mesmo assim, o método de dispersão da carga diretamente na resina se mostrou satisfatório para utilização nos compósitos especialmente até 1%*m/m* de NPG.

Para Chatterjee *et al.* (2012), a formação de agregados com o aumento do teor de nanopartículas também explica a limitação na melhoria das propriedades mecânicas do compósito. Para todas as amostras foram observados agregados de escala micrométrica, sendo assim a existência de partículas de dimensões nanométricas não é capaz de impedir que as propriedades mecânicas sejam prejudicadas.

Segundo Amico *et al.* (2008), o aumento da viscosidade da resina e a dispersão das nanopartículas são questões que determinam limitações na produção de um compósito. A qualidade da dispersão também pode ser avaliada através da medição de viscosidade da mistura, uma vez que a formação de uma suspensão estável pode provocar o aumento de viscosidade.

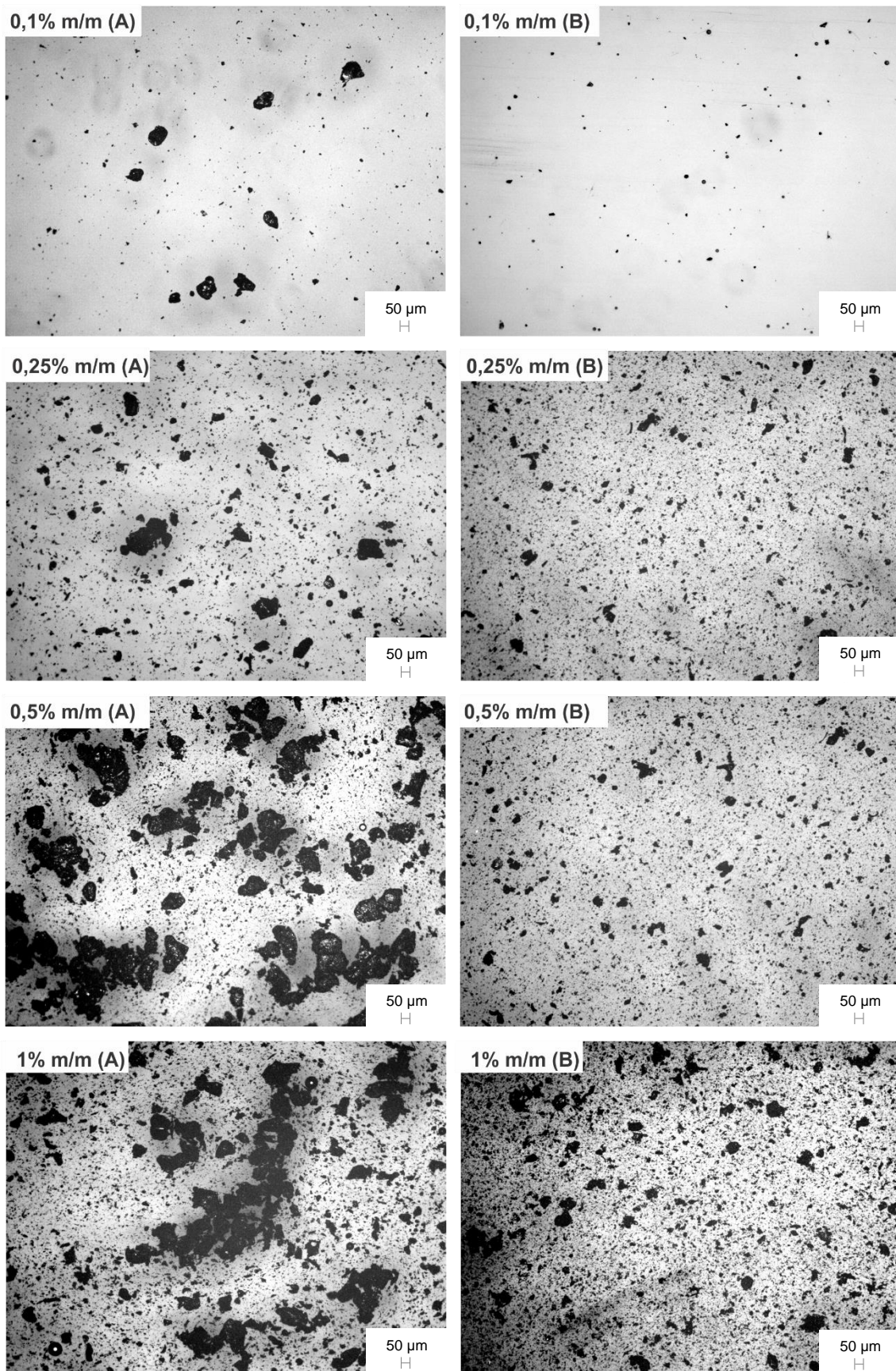


Figura 25 – MO da dispersão das NPG em resina epóxi: (a) antes da ultrassonificação e (b) após ultrassonificação.

4.1.2.3. Viscosidade

Os métodos convencionais de processamento de compósitos apresentam dificuldades em relação ao aumento da viscosidade. Viscosidades elevadas são um agravante especialmente para processos de moldagem líquida, como o RTM. De acordo com o gráfico da Figura 26, é possível verificar um crescimento considerável da viscosidade da resina com o aumento do teor de NPG. A viscosidade da resina com 4% m/m de NPG foi de 3363 cP (mPa.s) - aproximadamente três vezes o da resina pura.

No processo de injeção RTM o aumento da viscosidade da resina gera uma necessidade de maior pressão de trabalho, que pode até mesmo gerar a necessidade de ajuste do método convencional. Nestes casos, existe uma dificuldade para a resina carregada permear as fibras, gerando uma má impregnação dos tecidos, ocorrência de vazios e problemas de adesão na interface fibra/matriz.

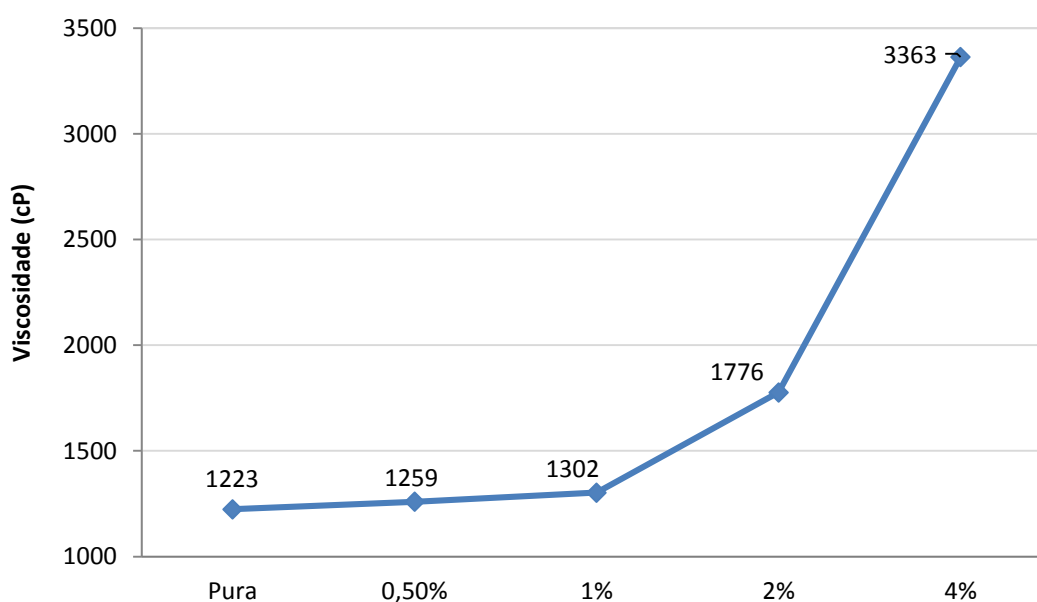


Figura 26 – Aumento da viscosidade da resina devido às NPG

Apesar desses obstáculos, esses valores de viscosidade ainda são severamente menores do que os encontrados em experimentos com NTC. De acordo com Silva LV (2011), a medição de viscosidade de NTC obtida em resina epóxi alcançou valores de 6000 cP para a resina ultrassonificada em

concentrações de apenas 2%. Para fins de comparação, neste estudo, o valor encontrado para a carga de 2% foi de 1776 cP.

Essa diferença se deve, principalmente, a natureza “emaranhada” dos NTC que são comumente adquiridos através do crescimento em forma de florestas. As NPG, por outro lado, são adquiridas através de exfoliação e mantêm a estrutura lamelar e as propriedades de lubrificante natural, inerente ao grafite.

Em estudos de Martin-Gallego *et al.* (2013), foram comparados os aumentos de viscosidade para a resina epóxi carregada com folhas de grafeno e NTCPMs (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas). Os valores de viscosidade obtidos para as amostras com grafeno foram bastante inferiores àqueles obtidos com nanotubos, permitindo dobrar a concentração máxima de carga.

4.1.2.4. Tempo de gel

O processo de cura da resina epóxi é uma reação exotérmica. Segundo Costa *et al* (1999), inicialmente, esse comportamento é caracterizado pelo predomínio de uma queda na viscosidade. No entanto, devido ao aumento da temperatura interna da formulação, ocorre, em seguida, o início da reticulação – e, conseqüentemente, o aumento da massa molar e da viscosidade da resina. Para a confecção de compósitos, é fundamental o conhecimento do comportamento reocinético da resina. A partir dos ciclos de cura é possível estabelecer o ciclo térmico e quando é mais adequado aplicar a pressão para a moldagem.

As medidas do tempo de gel são uma maneira de verificar a influência das NPG sobre a reatividade da resina e fornecer informações complementares para auxiliar no planejamento das moldagens. O tempo de gel é particularmente interessante para resinas epóxis. O ponto de gel teórico é caracterizado pelo ponto de maior liberação de calor durante o ensaio, e corresponde a extensões teóricas de reações da ordem de 58% (Kersting, 2004). De acordo com Becker (2011), a adição de cargas à resina, para obtenção de redução de custos de formulação ou incremento das propriedades

de compósitos moldados por RTM, influencia diretamente a viscosidade, o tempo de gel, a temperatura de cura da resina e a permeabilidade do reforço.

A temperatura da resina, inicialmente ambiente (23 °C), elevou-se lentamente com o início da reação exotérmica de cura - aumentando posteriormente em uma subida abrupta até atingir um pico máximo de temperatura. No gráfico da Figura 27, é possível observar que, quanto maior o teor de carga de NPG, maior é o tempo até a amostra atingir o pico exotérmico. Também é menor a temperatura do pico. O tempo de gel também aumenta com o teor de nanocarga e ficou dentro da faixa de 30 a 50 min, com uma temperatura de gel entre 140 °C e 110 °C.

Através da determinação do ponto de gel foi possível analisar a reatividade do sistema epóxi. Minutos após ter iniciado a cura, atingiu-se o estado de gelificação. Os resultados compilados na Tabela 2 indicam que o tempo de gel aumenta e a temperatura máxima de cura diminui com o teor de nanocarga. Assim, o aumento de nanocarga na resina retarda a reação de cura.

É possível perceber que a temperatura máxima de cura, na amostra sem nanocarga, alcançou 215 °C, em aproximadamente 30 min. A carga máxima, de 2% m/m de NPG, alcançou 165 °C de temperatura máxima, em aproximadamente 47 min. Portanto, 50 °C a menos, e 17 min a mais, para atingir a temperatura máxima da reação de cura.

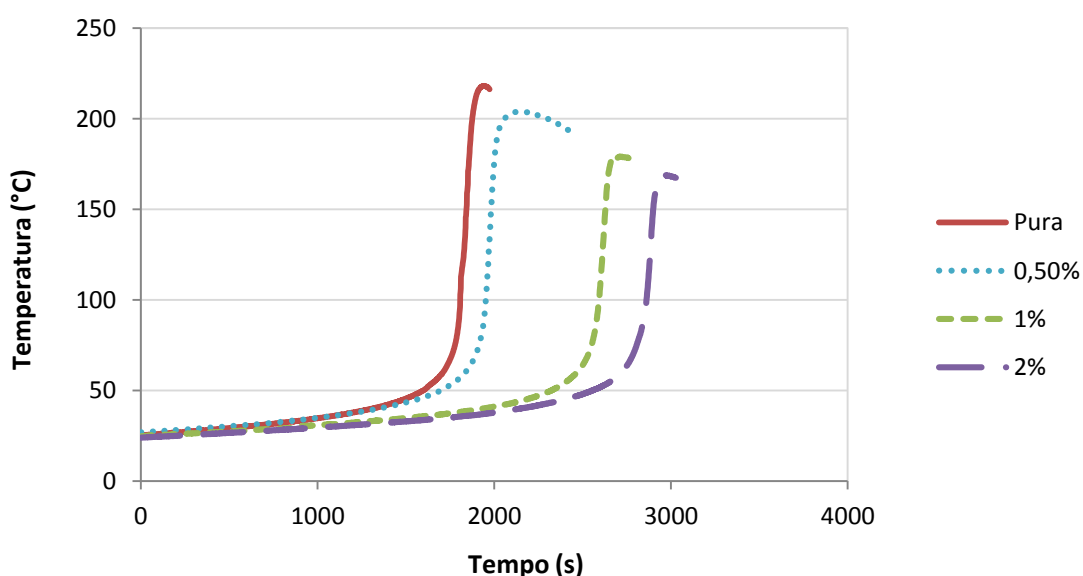


Figura 27 – Curvas de tempo de gel para resinas carregadas

Tabela 2 – Tempo de gel e temperaturas de gel e máxima de cura

	Tempo de gel (min)	T gel (°C)	T máxima de cura (°C)
Pura	29,8	136	215
0,5%	32,2	128	203
1%	41,5	112,9	175
2%	46,5	110,2	165

Com os valores determinados do tempo de gel da resina foi possível conhecer o tempo máximo para a injeção da resina no molde, pois no momento que a resina entra na fase de gelificação, ela não flui mais no reforço e a injeção deve ser encerrada.

4.1.2.5. MET

A Figura 28 mostra, através de microscopia eletrônica de transmissão, a morfologia da interação de uma nanoplaqueta de grafeno com a matriz polimérica. As folhas de grafeno aparentam um princípio de separação de sua estrutura de empilhamento através do dobramento das bordas das folhas.

Segundo Ferreira (2008), a flexibilidade das nanofolhas de grafeno pode ser evidenciada pelos dobramentos e este fator pode refletir na forma de aumento da ductilidade do material. A amostra com concentração de 1%*m/m* apresenta um aglomerado maior que a amostra de 0,10%, que se apresenta menos compactada e mais sujeita à desagregação.

Pode também ser a união de plaquetas, devido às forças de adesão intrínsecas a este tipo de nanocarga. As microscopias mostram a existência de interação entre a matriz polimérica e a nanocarga evidenciando a formação de um nanocompósito.

1%

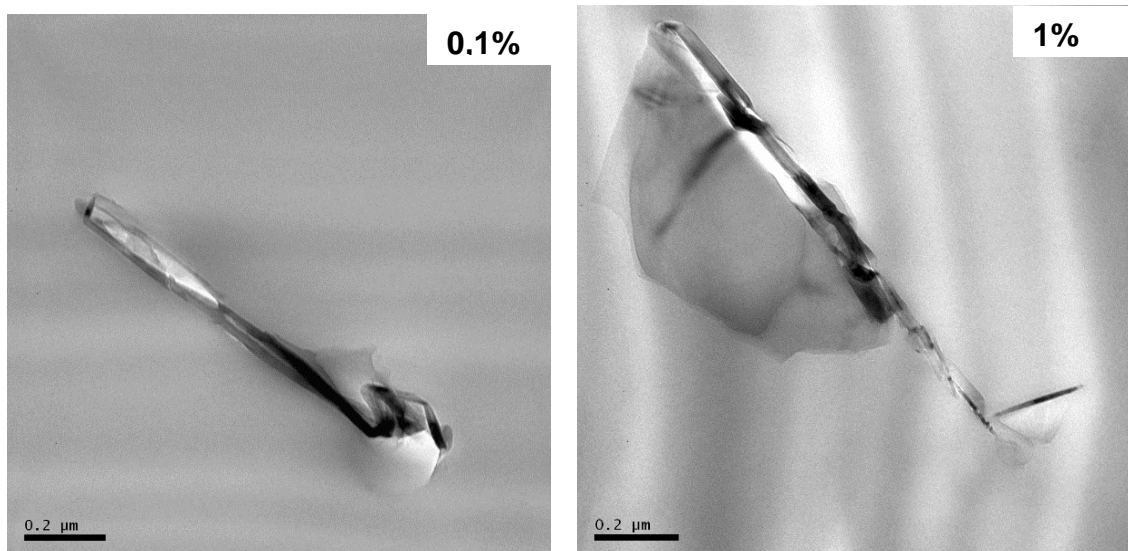


Figura 28 – MET dos nanocompósitos

3.1.3. Ângulo de contato

O comportamento mecânico de um material compósito é influenciado diretamente pelas propriedades da interface dos materiais que o constitui. No processo de laminação é preciso que a resina molhe facilmente a fibra, afim de evitar a formação de vazios, delaminação e pontos de acúmulo de resina (Pereira *et al*, 2006). Através das medidas do ângulo de contato pode-se estimar o grau de molhabilidade da fibra pela resina. Segundo Moraes (2010), o aumento do grau de molhabilidade serve como um indicativo de boa adesão, estando relacionado com a diminuição do ângulo de contato (θ) e a capacidade do líquido de se espalhar sobre uma superfície.

A Figura 29 mostra imagens de microscopia óptica de uma gota líquida de resina epóxi, com diferentes carregamentos, depositada em um monofilamento de fibra de vidro ($\sim 20 \mu\text{m}$). Os parâmetros h_1 e L (Figura 29a) de cada gota foram medidos e utilizados para determinar o ângulo de contato.

Para uma análise visual, pode-se dizer que as gotas que se espalham menos sobre o filamento possuem maior ângulo de contato, conforme representado na Figura 29b. De acordo com Wu & Dzenis (2006), se o $\theta < 90^\circ$, o líquido molha parcialmente a superfície da fibra, se $\theta = 0^\circ$ é obtido um molhamento completo, e se $\theta = 180^\circ$ o líquido não se espalha sobre a superfície e não propicia molhamento.

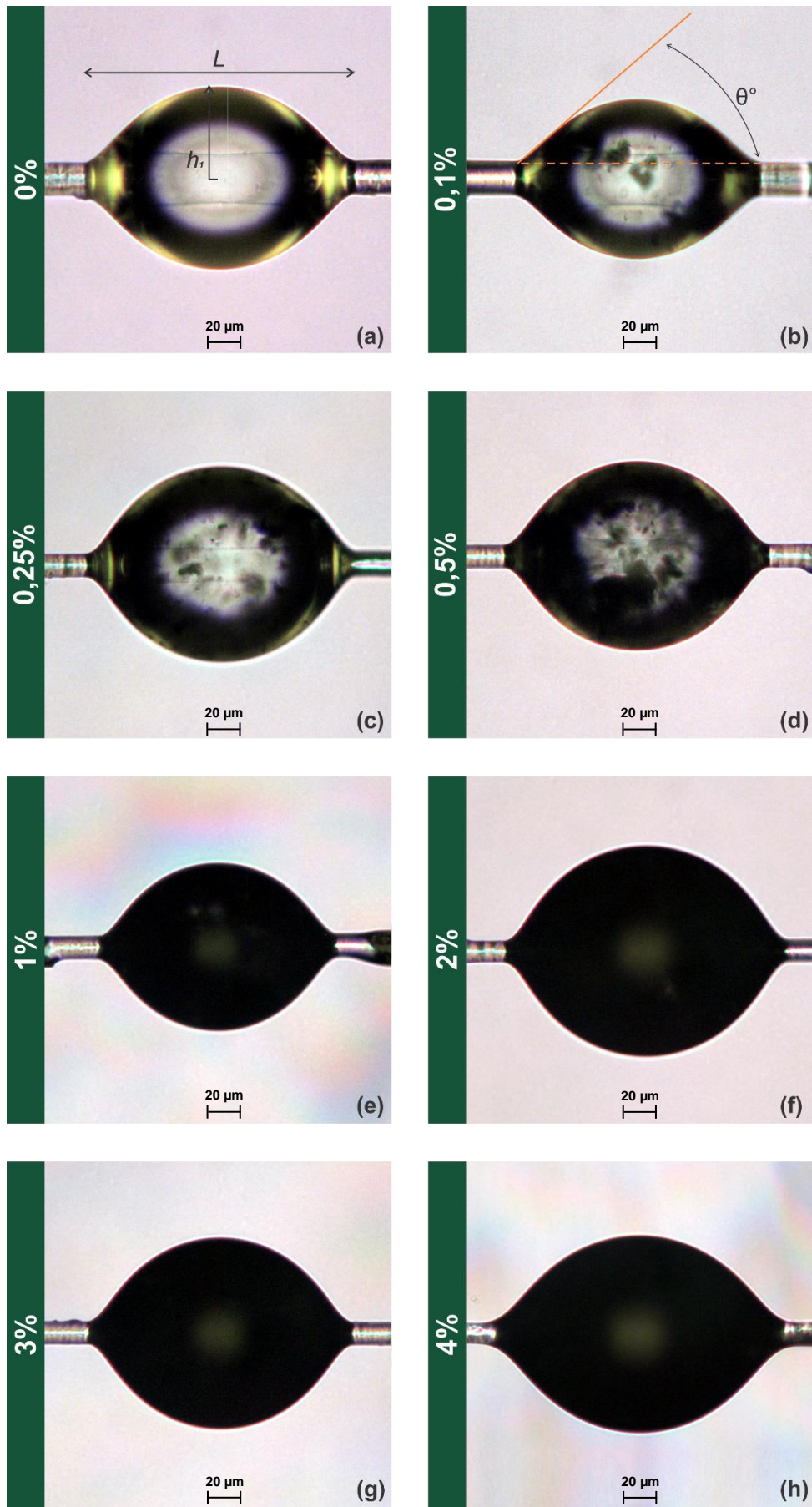


Figura 29 – Gotas de EP/NPG em um monofilamento de FV

A partir das imagens é possível verificar a alteração de cor da resina com o aumento da carga nanoparticulada. No entanto, não é possível assumir uma avaliação sobre o grau de molhabilidade de cada família. Então, através dos dados coletados em 50 gotas foi estimado, matematicamente, o ângulo de contato médio de cada concentração e a margem de erro (Tabela 3).

O valor médio do ângulo de contato obtido para a família sem nenhuma adição de carga foi de 83°, enquanto o valor máximo obtido foi 87° para a família com 0,25% de NPG adicionada. A adição de nanopartículas na resina ocasionou uma diminuição muito suave do grau de molhabilidade da fibra pelo polímero, estando dentro da margem de erro e não sendo um fator que influencie na produção dos compósitos.

Tabela 3 – Valores de ângulo de contato por família

	0%	0,1%	0,25%	0,5%	1%	2%	3%	4%
θ°	82,8 ± 2,9	81,9 ± 2,5	87,4 ± 1,2	86,7 ± 1,6	84,9 ± 2,8	84,8 ± 2,8	87,2 ± 1,6	82,9 ± 3,1

4.1.4. Caracterização de nanocompósitos obtidos por casting

Os nanocompósitos obtidos através da moldagem por vazamento em moldes de silicone foram caracterizados através das análises mecânicas, descritas a seguir.

4.1.4.1. Dureza Barcol

O aumento da dureza em materiais compósitos é uma propriedade normalmente procurada, pois diminui o desgaste da superfície, devido a riscos e similares. Normalmente, as nanopartículas atuam aumentando levemente a dureza e reduzindo a ductilidade do compósito, sendo este efeito relacionado à qualidade da dispersão das partículas. No entanto, de acordo com a Figura 30, é possível observar uma diminuição consistente da dureza com o aumento do teor de carga nanoparticulada.

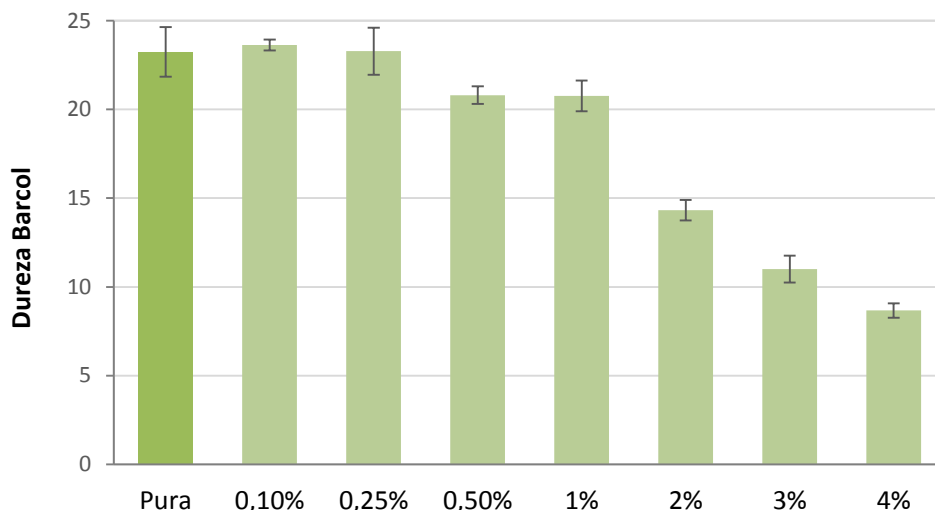


Figura 30 – Gráfico de dureza dos nanocompósitos EP/NPG

As amostras nas concentrações de 0,5%*m/m* e 1%*m/m*, apesar de apresentarem menores valores de dureza, quando comparadas à referência, mantiveram valores ainda próximos. No entanto, as amostras com concentrações de 2%*m/m*, 3%*m/m* e 4%*m/m* mostram um decréscimo expressivo nos valores, podendo ser resultado de aglomerações e da baixa interação das nanopartículas com a resina. Segundo Costa *et al*, a adição de reforços na matriz também pode promover um aumento de microvazios, resultando na redução da dureza do material.

Essa técnica demonstra certa fragilidade quanto à precisão dos resultados, uma vez que as medidas são realizadas na superfície das amostras. O que indica a possibilidade de, em compósitos com carga superior a 1%, os resultados não representarem a dureza do compósito, e sim de um de seus componentes.

4.1.4.2. Resistência ao impacto

No gráfico da Figura 31, são apresentados os resultados de resistência ao impacto. É possível verificar que os valores das amostras com nanocarga mantiveram-se estáveis, dentro da faixa de desvio padrão, nas concentrações submetidas ao ensaio. Apenas as amostras de resina pura apresentaram diferença significativa, sendo superior nesta avaliação.

A tendência dos resultados mostra uma leve diminuição de resistência ao impacto à medida que a porcentagem de carga é aumentada. Contudo, a incorporação de NPG demonstrou pouca interferência na capacidade de absorção de energia pelas amostras.

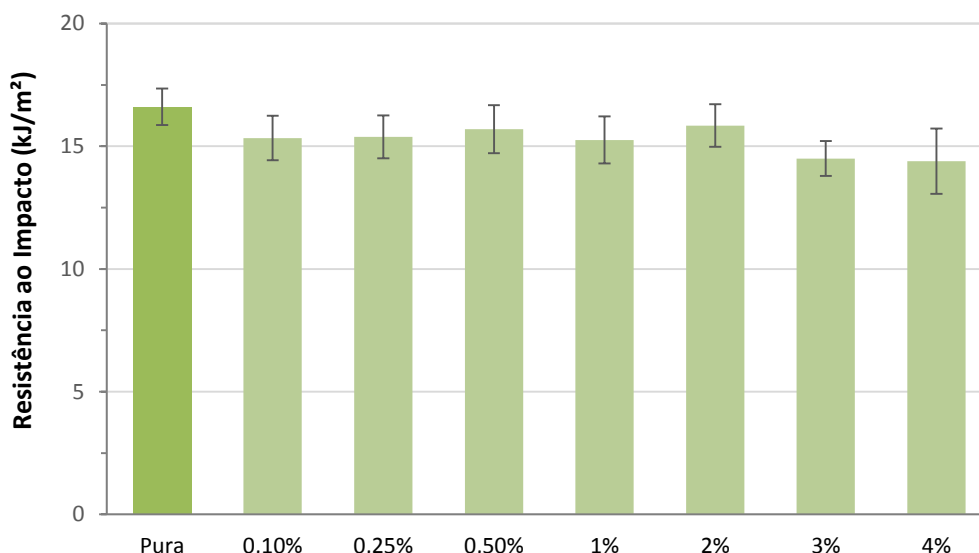


Figura 31 – Resistência ao impacto dos nanocompósitos EP/NPG

4.1.4.3. Resistência à Flexão

O aumento da adição de NPG promoveu uma tendência consistente de diminuição na resistência à flexão. Na Figura 32 pode-se observar que a resistência à flexão da amostra de referência (carga de 0,0% m/m) atingiu 46 MPa, servindo como referência para as outras amostras. A amostra com carga 0,1% m/m obteve desempenho similar ao da resina Pura, no entanto, as amostras referentes às famílias 0,25% m/m , 0,5% m/m e 1% m/m mostram valores um pouco abaixo do valor de referência. Porém, as amostras com 2% m/m , 3% m/m e 4% m/m de NPG tiveram resistência à flexão severamente menor que as outras amostras. Assim, quanto maior a carga de NPG, maior a criação e/ou o aumento de aglomerações, que contribuem com o decréscimo da resistência do material através da criação de pontos de tensão e/ou baixa interação da carga com a resina, ou ainda pela presença de vazios superficiais.

A diminuição dos valores de módulo de flexão (Figura 33) com o aumento da carga também indica o decréscimo da resistência do compósito. Em estudos de Martin-Gallego *et al.* (2013), a inclusão de 1,5%*m/m* de NPG na resina epóxi resultou em um aumento de 15% no módulo de flexão dos compósitos. E amostras contendo NTCPM têm um aumento de 20% para a concentração de 0,75%*m/m*.

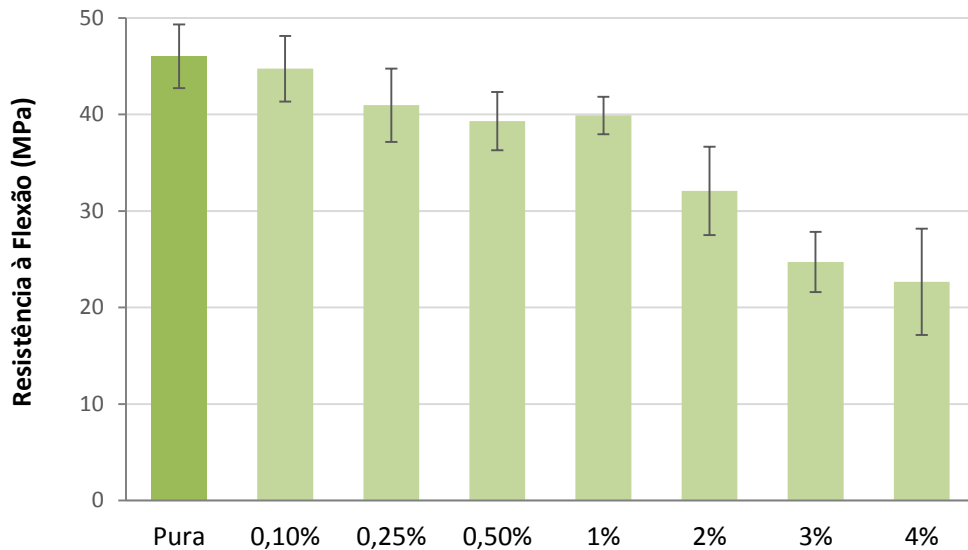


Figura 32 – Resistência à flexão dos nanocompósitos EP/NPG

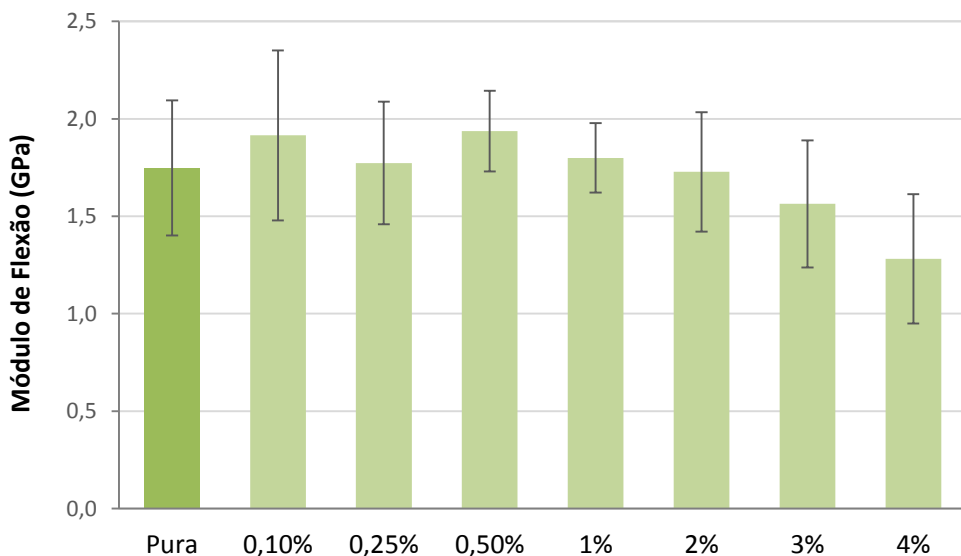


Figura 33 – Módulo de flexão dos nanocompósitos EP/NPG

4.1.4.4. Resistência à Tração

Espera-se pela regra das misturas, que o módulo de elasticidade de um compósito seja dependente do teor de carga, de modo que a adição de carga normalmente aumenta o módulo do polímero. Em contraste a isso, resistência é determinada por vários fatores, tais como tamanho de partícula e de vazios, adesão carga/matriz e distribuição do material particulado (Serena & Mariatti, 2012).

Em estudos de Martin-Gallego *et al.* (2011), o módulo de elasticidade dos nanocompósitos de epóxi-grafeno 0,5% em massa foi aproximadamente 31% maior do que a matriz de resina epóxi pura. A resistência à tração aumentou 40%, para a mesma quantidade de plaquetas de grafeno.

A Figura 34 apresenta os resultados de resistência à tração dos nanocompósitos EP/NPG. Nas concentrações mais baixas de carga houve um aumento da resistência em relação à família de referência, chegando a 13% para a família com 0,25%*m/m*. Este aumento se deve à distribuição da tensão da matriz de epóxi para a carga bem dispersa.

Em estudos de Liu & Guo (2014), também foi observado um aumento da resistência a tração para compósitos epóxi/NPG. Os autores relatam uma melhora de 17% para as amostras com apenas 0,1% de carga, quando comparadas às amostras de resina pura.

O aumento da quantidade de carga nanoparticulada e, conseqüentemente, a menor qualidade de dispersão promoveu uma diminuição da resistência à tração nas porcentagens superiores a 0,25%*m/m*. O padrão apresentado foi semelhante ao encontrado para o ensaio de resistência à flexão.

De acordo com Serena & Mariatti (2012), quando elevadas quantidades de NPG são adicionados à matriz epóxi, a resistência à tração diminui. Isto se dá pela tendência de empilhamento e formação de aglomerados pelas nanopartículas, prejudicando as propriedades mecânicas do nanocompósito.

Como observado anteriormente na Figura 24a, as NPG são partículas em forma de escamas com arestas vivas que propiciam o início e a propagação de trincas, e a formação de aglomerados pode ser responsável pela criação de pontos de tensão no material resultando em menor resistência à tração.

A Figura 35 mostra que os valores para o módulo de elasticidade, dos nanocompósitos carregados com NPG, se mantiveram dentro da faixa de desvio padrão. As famílias, não apresentaram, portanto, variações significativas nas propriedades.

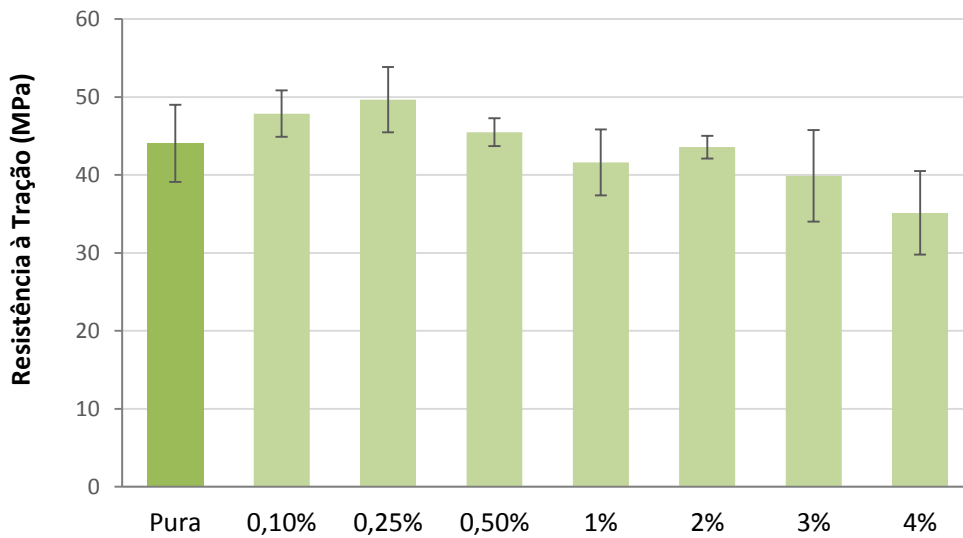


Figura 34 – Resistência à tração dos nanocompósitos EP/NPG

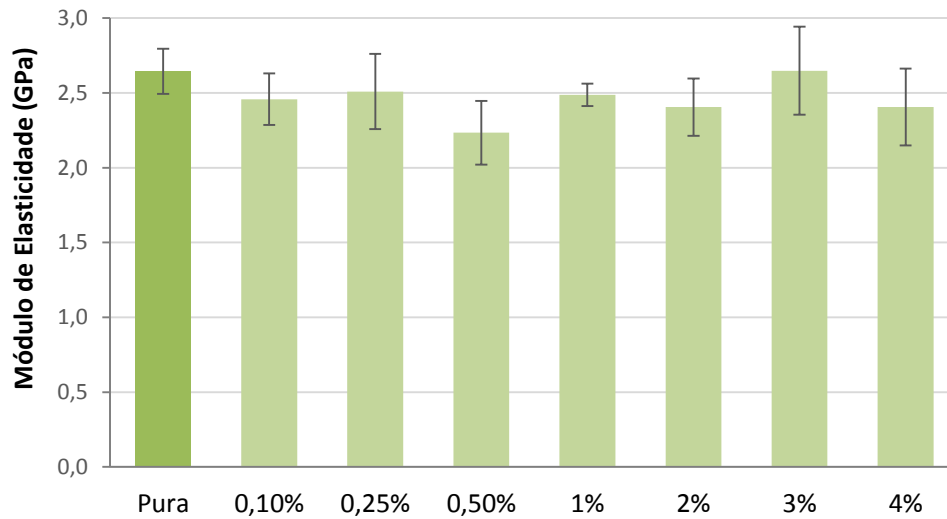


Figura 35 – Módulo de elasticidade dos nanocompósitos EP/NPG

4.2. Estudo dos tricomponentes

4.2.1. Qualidade dos compósitos moldados por RTM

4.2.1.1. Avaliação da massa específica

No gráfico da Figura 36, é possível perceber a tendência de aumento da massa específica do compósito concomitante ao aumento do teor de carga. Pequenas variações podem estar ligadas à provável ocorrência de vazios nos compósitos ou a variações locais do teor de fibra na amostra, ou ainda à presença de aglomerados.

De qualquer forma, os valores apresentados são bastante reduzidos para os compósitos carregados, não influenciando o produto final com um possível aumento de peso oriundo do aumento da carga. Lembrando que a redução do peso do material é um dos fatores que motiva a utilização de compósitos poliméricos em detrimento de outros materiais, conforme comentado nas considerações iniciais desta dissertação.

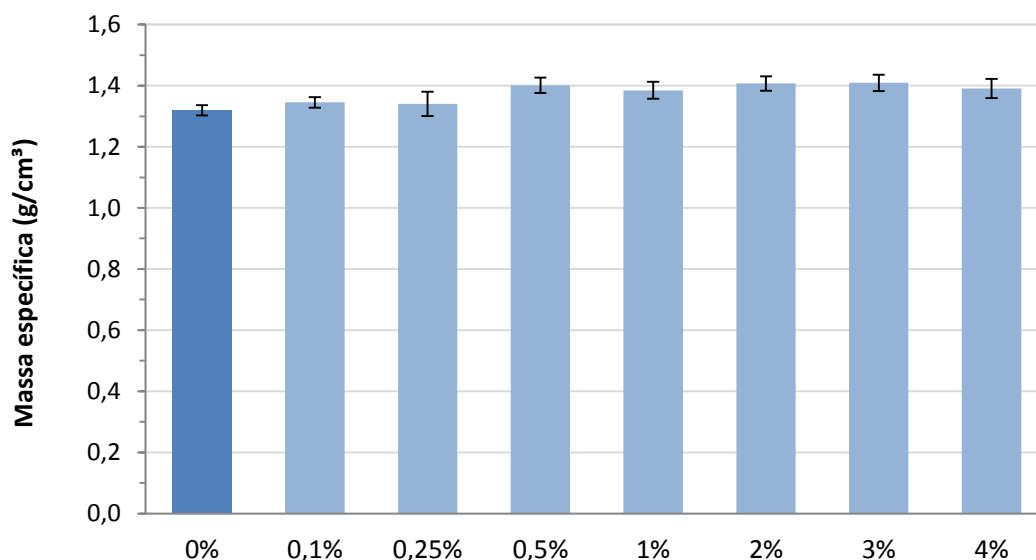


Figura 36 – Massa específica dos compósitos tricomponente

4.2.1.2. Análise visual do teor de vazios

O aspecto visual dos compósitos é apresentado na Figura 37, onde é possível visualizar a seção de corte transversal de quatro amostras com 0,5%*m/m*, 1%*m/m*, 2%*m/m* e 4%*m/m* NPG. Em todas as amostras, as extremidades superior e inferior são camadas de tecido de fibra de vidro, com aproximadamente 500 μm de espessura. Na camada central encontra-se o promotor de fluxo de PP, com aproximadamente 2 mm de espessura.

As imagens apresentam amostras de diferentes famílias em corte transversal afim de visualizar, por MO a existência de vazios oriundos do processamento dos laminados. Na parte superior e inferior das imagens estão as camadas de FV, onde existe um maior número de microvazios naturalmente ocorridos entre as tramas do tecido. Na parte central da imagem onde está o promotor de fluxo os elementos circulares ou ovalizados representam os poros não conectados do promotor de fluxo de PP. Os pontos pretos são, efetivamente, os vazios, que prejudicam as propriedades mecânicas do compósito. Segundo Valverde Jr *et al.* (2012), a formação e o crescimento de vazios causam a perda de resistência, rigidez e vida em fadiga do laminado. Os vazios agem como pontos de concentração de tensões, muitas vezes resultando em falha catastrófica (Serena & Mariatti, 2012).

Visualmente não há alterações significativas entre as famílias, no entanto pode-se dizer que o aumento da carga minimiza os microvazios inerentes às camadas de tecido, devido a ocupação destes espaços pelas nanocargas. As amostras com 4%*m/m* de carga apresentam maior quantidade de vazios nas camadas de tecido de fibra de vidro, porém com dimensões inferiores aos vazios observados na mesma área das outras amostras. O método de injeção e as magnitudes das pressões positiva e negativa pode não estar perfeitamente ajustada para essa quantidade de nanocarga, com maior viscosidade da resina, o que pode ter sido a causa das imperfeições no compósito. A espessura variou um pouco, mas, a princípio, não influenciou no resultado.

Quanto maior a quantidade e o tamanho das bolhas e vazios, pior será o desempenho mecânico. As manchas pretas nas extremidades podem indicar a ocorrência de filtração de NPG no reforço fibroso.

Em micrografias de Silva LV (2011), pode-se observar faixas de amostras com maior quantidade de vazios. Estas faixas, muito semelhantes às camadas superior e inferior dos compósitos aqui estudados, mostram o acúmulo de microvazios entre as tramas dos tecidos de fibra de vidro. Os vazios foram gerados dentro das camadas durante o processamento dos laminados.

A formação de vazios no interior de compósitos de matriz orgânica está associada preponderantemente a duas causas: impregnação incompleta da fibra pela matriz, resultando em retenção de ar no interior dos filamentos, e liberação de substâncias voláteis presentes nos componentes da formulação da matriz, que ocorre na etapa de polimerização (Valverde Jr *et al.*, 2012).

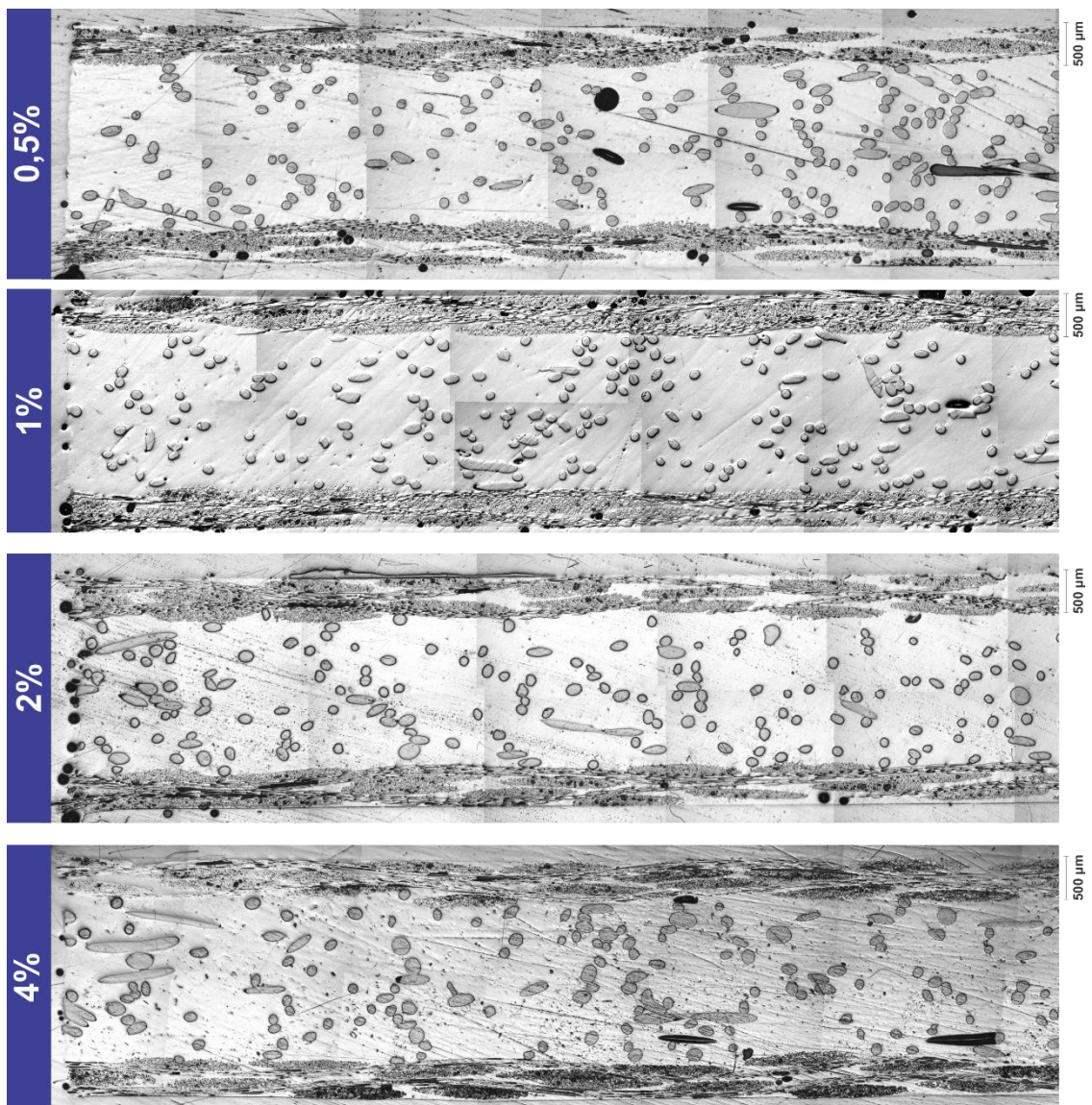


Figura 37 – MO de seção dos laminados tricomponente

4.2.3. Análises mecânicas dos compósitos tricomponente

4.2.3.1. Dureza Barcol

Os resultados de dureza dos compósitos tricomponente estão relacionados às interações entre a carga e a resina, visualizados no ensaio de dureza dos nanocompósitos produzidos por casting. O aumento de 28 pontos entre as amostras de referência dos dois ensaios se deve à incorporação das camadas fibrosas no laminado.

Entretanto, as nanopartículas agiram de maneira inversamente proporcional aos resultados obtidos no ensaio com as amostras de casting demonstrando que, quando há baixa interação entre as NPGs e a matriz, as interações interfaciais entre a fibra e o polímero aumentam.

Segundo a Figura 38, os resultados foram aproximados e mantiveram-se dentro do desvio padrão para todas as famílias. No entanto, todas as concentrações apresentaram resultados inferiores às amostras sem adição de carga.

Em âmbito geral, as nanopartículas não atuaram significativamente na matriz, conservando as propriedades de dureza inerente ao compósito de resina não carregada. O gráfico exibe valores dentro da margem de erro para todas as concentrações.

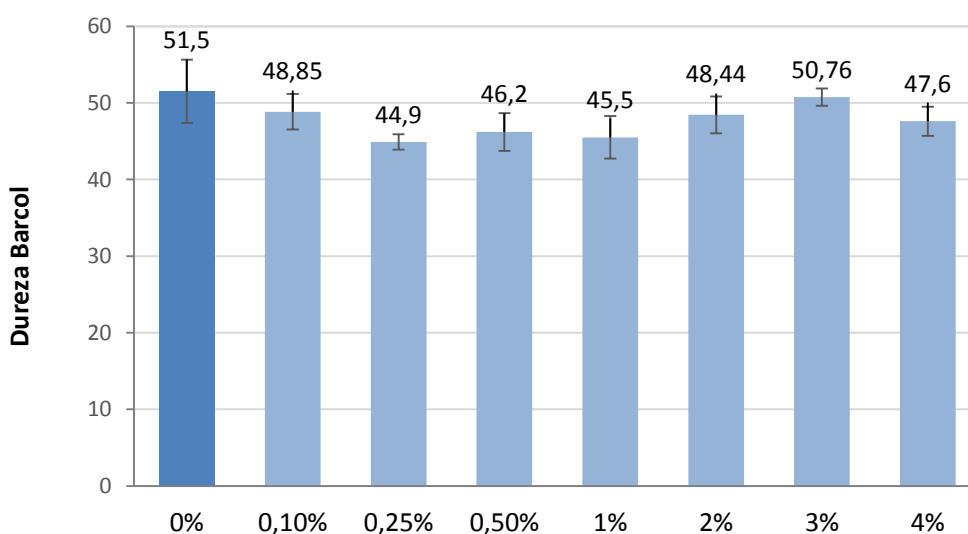


Figura 38 – Dureza Barcol dos compósitos tricomponente

4.2.3.2. Impacto Izod

Nos resultados de resistência ao impacto (Figura 39), verifica-se que o aumento da concentração de carga propiciou um gradativo decréscimo nos valores de resistência. No entanto, os valores apresentados não mostram uma degradação significativa da propriedade do compósito, pois os resultados até 2% m/m de carga apresentam-se dentro do desvio padrão das amostras não carregadas.

A diminuição da resistência ao impacto com a adição de NPG sugere que o compósito fica mais rígido com o aumento da carga, absorvendo menos energia durante o impacto e fraturando de forma frágil. O decréscimo gradual da propriedade para as concentrações maiores pode ser devido à interferência da nanocarga na adesão interfacial entre a fibra e a matriz.

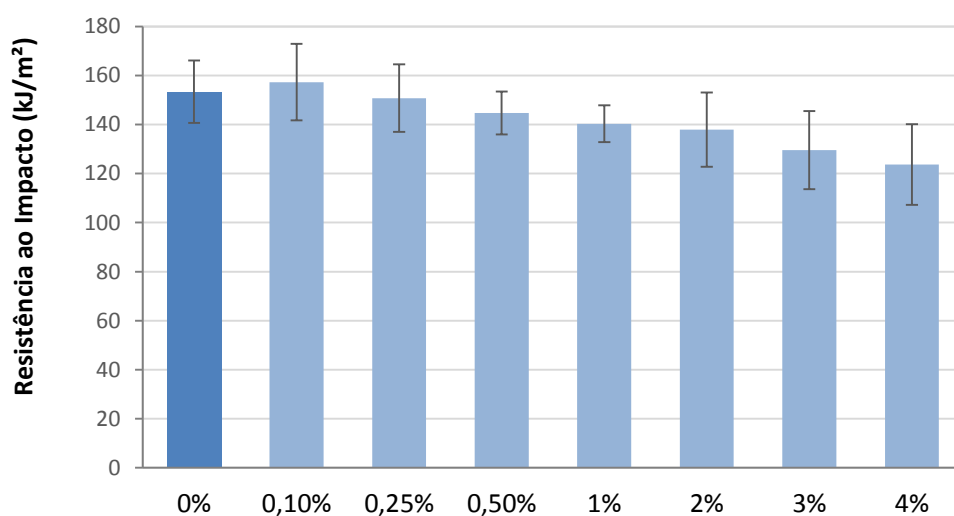


Figura 39 – Resistência ao impacto Izod dos compósitos tricomponente

4.2.3.3. Resistência à Flexão

Os resultados de resistência à flexão e módulo dos compósitos tricomponente, produzidos a partir da incorporação de diversas quantidades de NPG na resina epoxídica, estão apresentados nas Figuras 40 e 41. Para baixas concentrações de carga, entre 0,1%*m/m* e 0,5%*m/m*, houve um leve decréscimo na resistência à flexão, quando comparado com a amostra de referência. Com o aumento do teor de carga há uma recuperação da resistência atingindo, em 4%*m/m*, características levemente superiores às do compósito sem carga.

Quanto ao comportamento do módulo de flexão dos compósitos pode-se dizer que não houve alteração com a inclusão das nanopartículas (Figura 41). Os resultados mantiveram-se dentro da faixa de desvio padrão, porém com uma tendência de queda para maiores concentrações.

Em estudos de Wang *et al.* (2013), laminados de fibra de vidro e resina epóxi carregada com 0,5%*m/m* de grafeno também apresentam redução nos valores do módulo de flexão, quando comparados com a amostra de referência. Este decréscimo indica uma fraca interação entre a carga e a interface fibra/matriz.

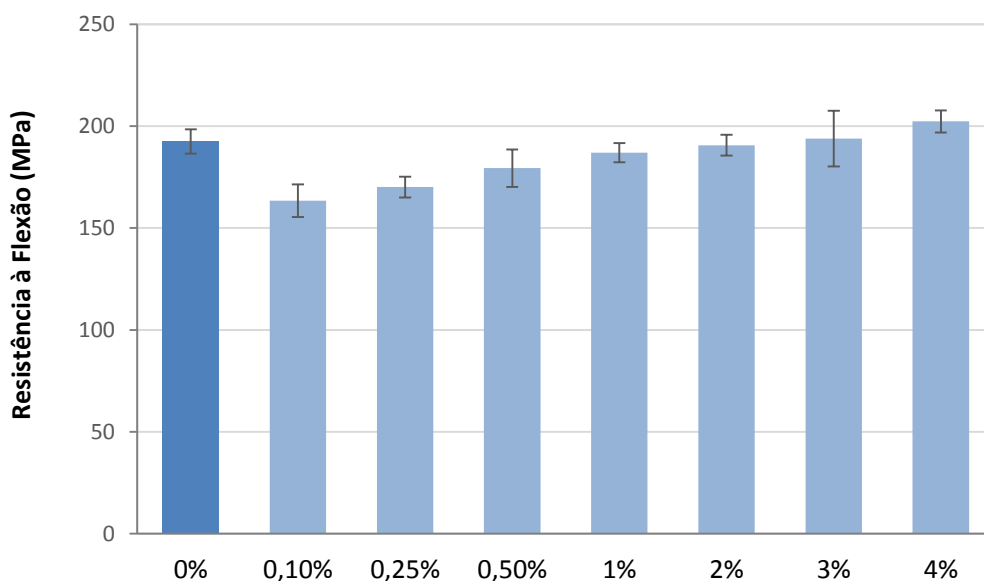


Figura 40 – Resistência à flexão dos compósitos tricomponente

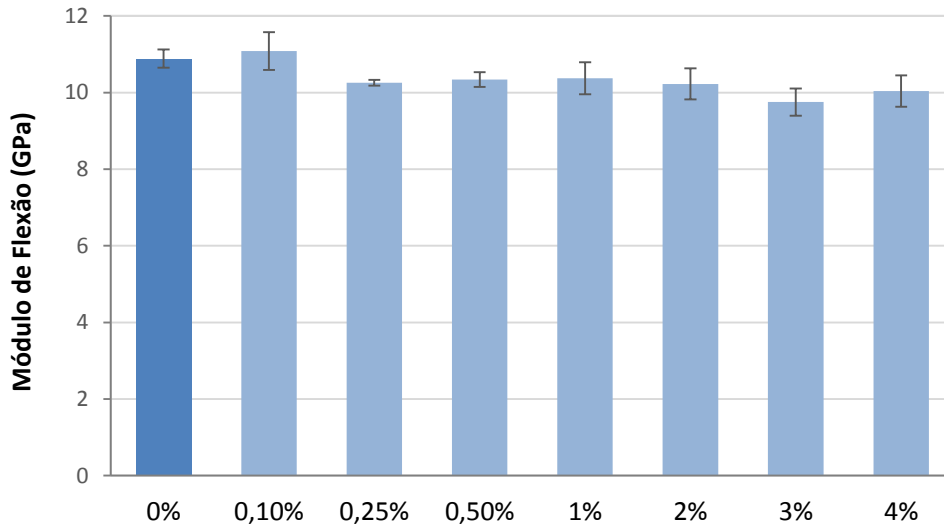


Figura 41 – Módulo de flexão dos compósitos tricomponente

4.2.3.4. Resistência à Tração

Nas Figuras 42-43, são apresentados os resultados de resistência e módulo de tração. Pode-se perceber que os valores de resistência não diminuíram significativamente com a adição de NPG, provando que as partículas de carga não estão atuando como concentradores de tensão na matriz do compósito. Os desvios padrão determinados para os valores de resistência das amostras com nanocarga apontam uma tendência de estabilidade nesta propriedade. A amostra sem adição de carga nanoparticulada foi a única a apresentar resistência levemente superior às demais - ainda assim, próximo da faixa do desvio das demais.

Wang *et al* (2013), em seus estudos de compósitos FV/EP/grafeno observaram uma redução de 15% nos valores de resistência à tração, e de 8% nos valores referentes ao módulo de elasticidade, para amostras carregadas com 0,5%*m/m*.

Não houve aumento do módulo de elasticidade com o aumento de NPG. Os resultados mantiveram-se estáveis dentro do desvio padrão, mostram que as interações das NPG com a resina não influenciam significativamente os resultados deste ensaio.

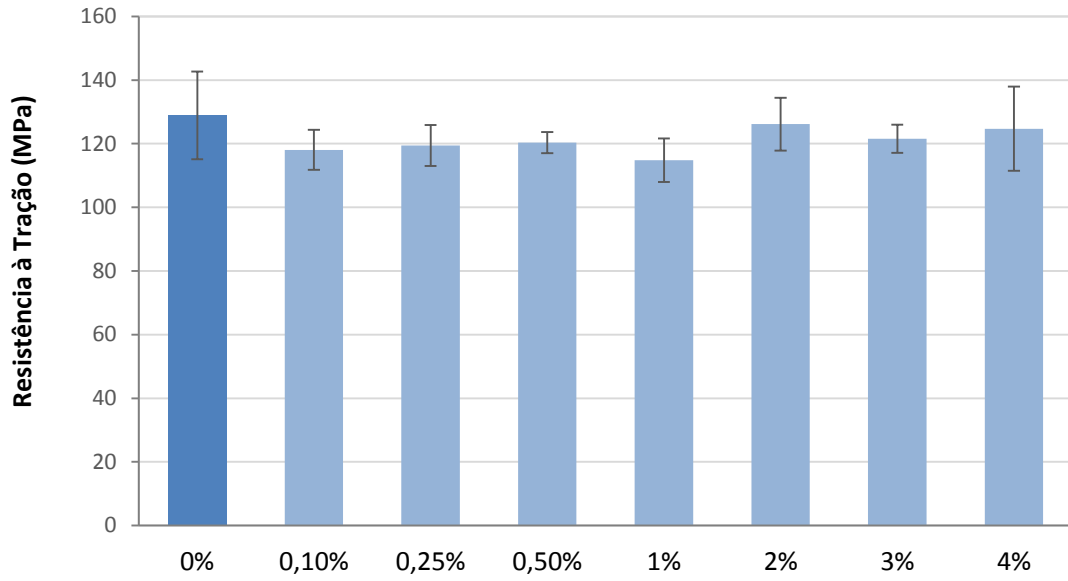


Figura 42 – Resistência à tração dos compósitos tricomponente

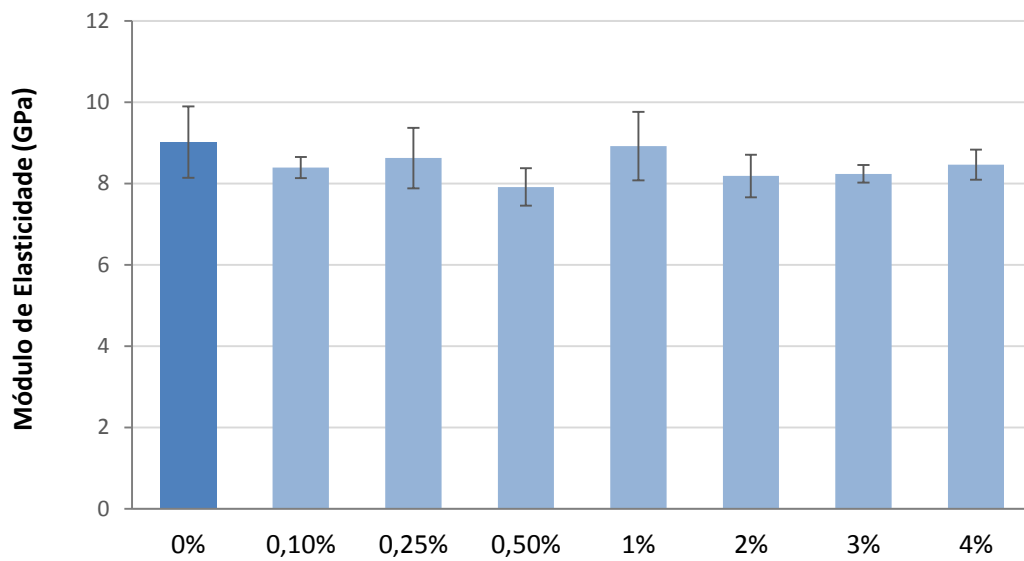


Figura 43 – Módulo de elasticidade dos compósitos tricomponente

4.2.4. Análise de resistividade e condutividade

A resistividade (ρ , ou resistência específica) é a resistência eléctrica oferecida à passagem da corrente eléctrica em um material. Segundo Giroto & Santos (2002), a resistividade eléctrica é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos portadores de carga. Porém, é uma propriedade intrínseca da matéria, sendo independente das dimensões do corpo estudado.

A unidade da resistividade pode ser dada por $\Omega.m$ ou $S^{-1}.m$, sendo mais usual a primeira forma. Distinguem-se dois tipos de resistividade: a resistividade superficial e a resistividade volumétrica, também designada por resistência específica. A resistividade superficial avalia a resistência oferecida à passagem da corrente eléctrica, entre lados opostos de um quadrado, e exprime-se em Ohm/quadrado (Ω/\square).

A Tabela 4 exprime os resultados de resistividade superficial, da face frontal (brilhosa) das amostras de compósitos tricomponente desenvolvidos ao longo deste trabalho, obtidos a partir de uma DDP (Diferença de Potencial) aplicada de 50 V. Os valores indicam uma diminuição da resistividade superficial entre os compósitos com concentrações de 0,5%*m/m* e 2%*m/m*, em relação à amostra com 0%. Para concentrações maiores, ocorre uma diminuição acentuada da capacidade resistiva. O resultado da amostra de 4%*m/m* extrapolou a escala de medição do equipamento (entre 10^3 e $10^{17} \Omega$). Esta diminuição abrupta, de mais de sete ordens de grandeza, na resistividade superficial do compósito pode ser entendida como a obtenção do limiar de percolação das nanoplaquetas na superfície da amostra. Segundo Eswaraiah *et al* (2011), o limiar de percolação é o fator crítico sobre o qual uma rede de ligação contínua é formada para o transporte de elétrons ao longo da matriz.

Em estudos de Martin-Gallego *et al.* (2013), foi observado que compósitos utilizando folhas de grafeno e resina epóxi atingiram o limiar de percolação com 1,5%*m/m*. Estes valores foram menores que os encontrados para NTCPM que, neste mesmo estudo, apresentam maior condutividade (ou seja, menor resistividade) e menor limiar de percolação que as folhas de grafeno.

Tabela 4 – Resistividade superficial dos compósitos tricomponente (face frontal).

Resistividade Superficial (Ω/\square)	
0 %	$6,56 \times 10^{15}$
0,5 %	$3,30 \times 10^{14}$
1 %	$2,34 \times 10^{14}$
2 %	$3,48 \times 10^{14}$
3 %	$2,57 \times 10^{10}$
4 %	$>10^3$

Com relação à resistividade volumétrica, esta representa a resistência elétrica oferecida por um cubo com 1 cm de lado, à passagem da corrente de uma face para a face oposta, e exprime-se em $\Omega \cdot \text{cm}$. No entanto, a unidade SI para resistência específica é expressa em $\Omega \cdot \text{m}$. A Tabela 5, mostra os resultados de resistividade volumétrica obtidos para as amostras de compósitos tricomponente, com uma DDP aplicada de 50 V. Os valores de resistividade no volume indicam uma tendência de diminuição gradativa. Os valores dos compósitos com concentrações entre 0,5% m/m e 3% m/m apresentam uma redução pouco significativa da resistividade, indicando a atuação das NPG mais eficiente em baixas concentrações.

Tabela 5 – Resistividade específica dos compósitos tricomponente.

Resistividade Volumétrica ($\Omega \cdot \text{m}$)	
0%	$1,26 \times 10^{13}$
0,5%	$6,22 \times 10^{11}$
1%	$7,05 \times 10^{11}$
2%	$7,35 \times 10^{11}$
3%	$6,45 \times 10^{11}$
4%	$6,95 \times 10^{10}$

Semelhante ao ocorrido com a resistividade superficial, uma diminuição acentuada da capacidade resistiva é obtida a partir de uma determinada quantidade de carga. No entanto o aumento acentuado se apresenta entre 0%/m/m e 0,5%/m/m de NPG, com uma diferença de três ordens de grandeza, sendo entendida como a obtenção do limiar de percolação das nanoplaquetas no interior das amostras.

A condutividade elétrica (σ) é o inverso da resistividade, sendo expressa como $\sigma = 1/\rho$, definida como o resultado do fluxo de corrente, devido ao movimento de cargas livres no interior de um material. A capacidade condutiva de materiais sólidos é classificada de acordo com a facilidade com que conduzem uma corrente elétrica. Em função disso, estão dispostos em três grupos: condutores, como os metais que tipicamente possuem condutividades da ordem de 10^7 ($\Omega.m$)⁻¹; semicondutores, que possuem condutividades geralmente entre 10^{-6} e 10^4 ($\Omega.m$)⁻¹; e isolantes que possuem condutividade muito baixa, situando-se entre 10^{-10} e 10^{-20} ($\Omega.m$)⁻¹; estes são os isolantes elétricos. Essas cargas podem ser de origem intrínseca ou extrínseca. Normalmente, a condutividade de materiais poliméricos se encontra na faixa de 10^{-12} e 10^{-20} (Villate, 2013).

A Figura 44 apresenta as curvas de aumento da condutividade nos compósitos tricomponente estudados. Estas curvas foram geradas a partir dos resultados de resistividade e ilustram o aumento da condutividade nos laminados, devido à inserção de NPG. Pelos valores obtidos, pode-se classificar todos os compósitos como isolantes, mesmo porque utilizou-se fibra de vidro e resina epóxi na sua formulação, e mesmo que contenham NPG, ainda não são considerados materiais condutores.

A amostra que não continha nanopartículas obteve valores de condutividade superficial e volumétrica em torno de $1,5 \times 10^{-16}$ e $7,9 \times 10^{-14}$ respectivamente. Com a injeção de apenas 0,5%/m/m de NPG o compósito apresentou valores de 3×10^{-15} na superfície e $1,6 \times 10^{-12}$ na medida de volume. Para a concentração de 1%/m/m os valores apresentados foram $4,3 \times 10^{-15}$ na condutividade superficial e $1,4 \times 10^{-12}$ na volumétrica. Na amostra com 2%/m/m obteve-se os valores de 3×10^{-15} e $1,4 \times 10^{-12}$. No entanto, no compósito com 3%/m/m os valores obtidos foram de $3,9 \times 10^{-11}$ na superfície, o que demonstra

um aumento de $2,6 \times 10^5$ vezes na condutividade desta amostra quando compara com a placa sem NPG. O mesmo ocorre para a condutividade volumétrica que passa de $1,6 \times 10^{-12}$, em 3% m/m, para $1,4 \times 10^{-11}$ em 4% m/m, sugerindo um aumento de $1,8 \times 10^2$ vezes quando comparado à amostra de referência.

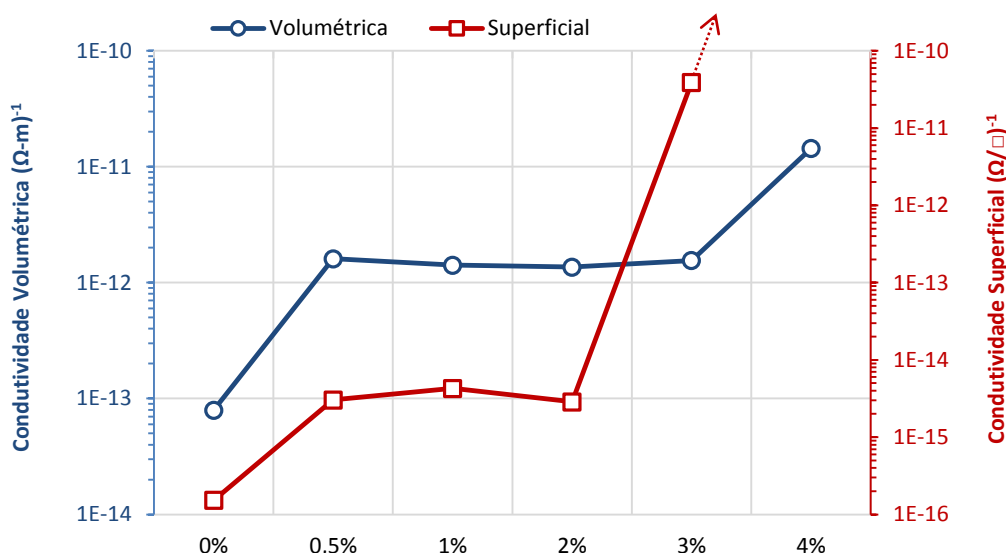


Figura 44 – Condutividade dos compostos tricomponente.

4.2.5. Análise de refletividade

Estas medidas foram realizadas com o intuito de se conhecer a resposta dos compostos epóxi/FV com a utilização de NPG como centros absorvedores de energia eletromagnética. Os valores referentes à refletividade das amostras com diversas concentrações de NPG são apresentados nas Figuras 45 e 46. As curvas de atenuação são apresentadas em função da frequência na faixa de micro-ondas (8-12 GHz), de acordo com a quantidade de nanocarga. Para o compósito de referencia EP/FV, observa-se que a transparência à radiação é de aproximadamente 100%. Isto se deve à baixa condutividade elétrica dos componentes fibra/matriz, e da ausência de interação destes componentes com a radiação, assim aproximando os valores da placa metálica de referência que se encontra como suporte no equipamento e é considerada um refletor perfeito.

Diferentemente do que era esperado, os dois lados dos laminados apresentaram resultados bem distintos entre si e para todas as concentrações. Verificou-se que para o lado posterior do laminado (a face que esteve em contato com o molde de aço do RTM e que, por isso, obteve um acabamento fosco), todas as concentrações de carga mostraram-se ineficientes para a blindagem eletromagnética (Figura 45). Neste caso, o maior valor foi -2,36 dB para a placa com a mais alta concentração (4%*m/m*) de NPG, em torno de 8,7 GHz.

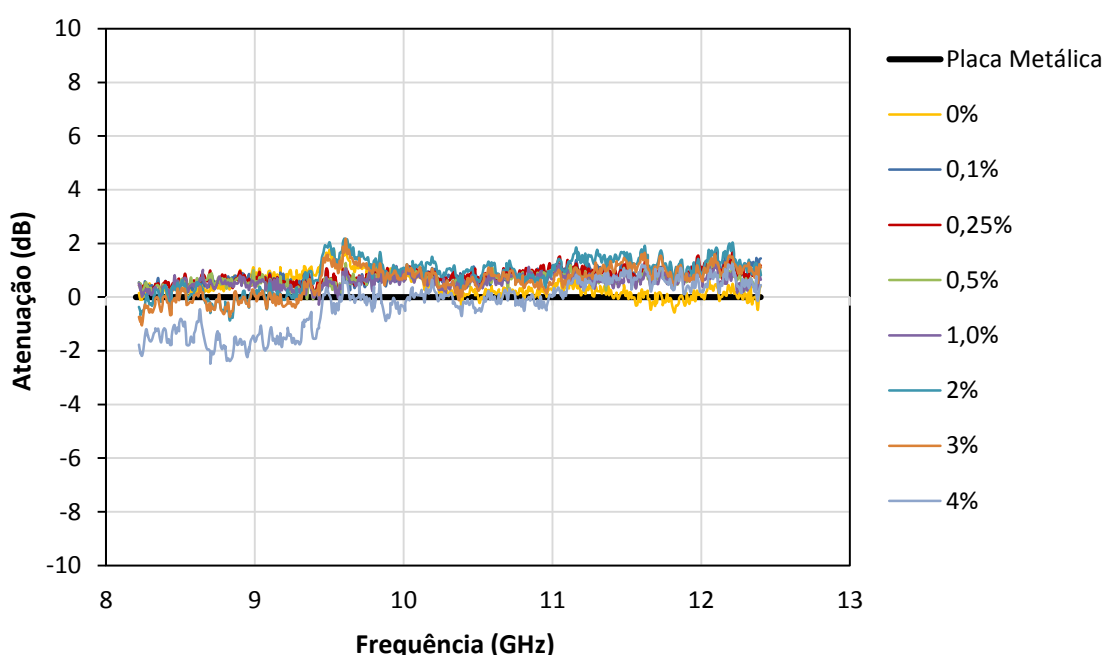


Figura 45 – Curvas de refletividade versus frequência, que mostram a atenuação eletromagnética dos compósitos tricomponente (face posterior das placas)

No entanto, para o lado das placas que foi moldado junto ao vidro (face frontal, que esteve em contato com o vidro do molde de RTM) obteve-se um acabamento liso-brilhoso. Neste lado, todas as placas com NPG apresentaram valores elevados de refletividade (Figura 46), tendo-se atingido o ponto de maior eficiência em 12,4 GHz com uma atenuação à radiação de -47,99 dB para a placa contendo 4%*m/m* de NPG. Estes resultados podem ser considerados como 100% de eficiência na atenuação da radiação eletromagnética, sendo muito similar para todas as concentrações acima de 0,1%*m/m*.

Com base nestes resultados, pode-se inferir que os compósitos são heterogêneos quanto aos lados da placa e novos estudos deverão ser realizados para justificar essas diferenças tão significativas. Em geral, os compósitos apresentam-se mais absorptivos e menos reflexivos para radiação eletromagnética.

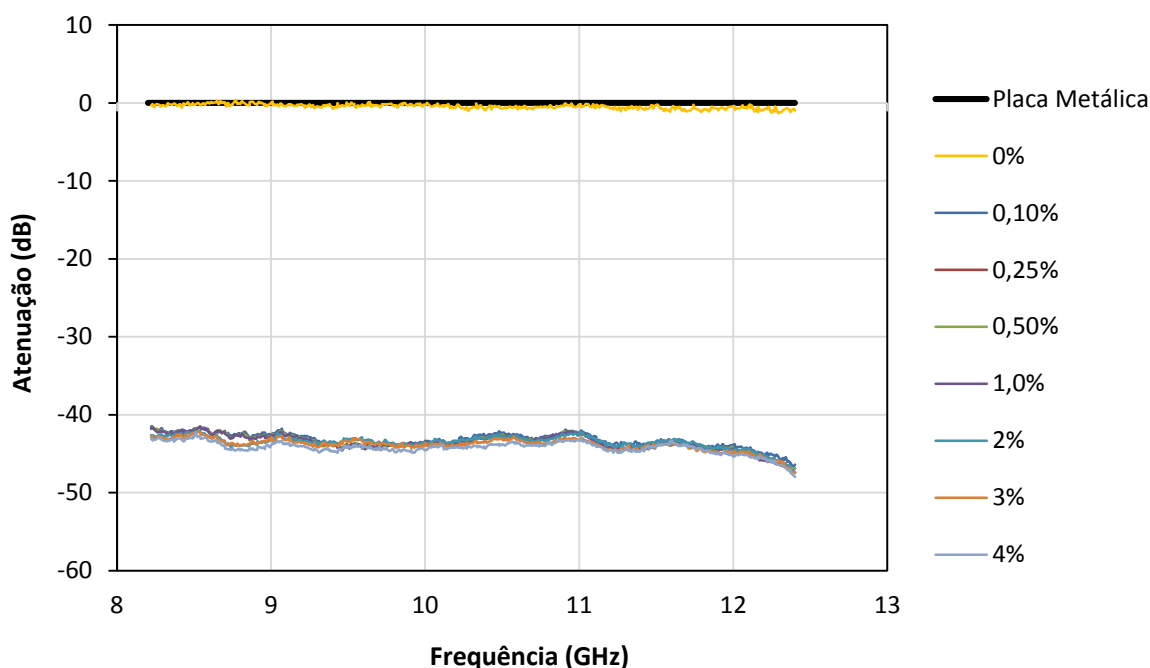


Figura 46 – Curvas de refletividade versus frequência, que mostram a atenuação eletromagnética dos compósitos tricomponente (face frontal das placas)

A eficiência do material se deve à arquitetura do compósito aliada às NPG que agiram como centros absorvedores de radiação viabilizando o processo de multireflexão da onda dentro das camadas do compósito, o aumento da condutividade elétrica e, talvez, à alterações na permissividade e perdas dielétricas dos laminados pela inclusão das NPG. A reflexão maior que a absorção da energia pelos centros absorvedores, na região de frequência da banda-X, é o mecanismo primário de um compósito EMI para blindagem de radiação eletromagnética (Eswaraiah *et al.* 2011).

A atenuação das micro-ondas foi efetiva para todos os compósitos tricomponente ao longo de todo o espectro de radiação da banda-X (8-12 GHz), mostrando-se extremamente eficiente como MARE. Os resultados indicam que mesmo a introdução de mínima quantidade de carga é suficiente

para a obtenção de um MARE. Portanto, há interesse no aprimoramento do processamento e na fabricação destes compósitos para o setor aeroespacial.

Em estudos de Eswaraiah et al. (2011), a fração em massa em um compósito NPG-PVDF, aumentada de 1%*m/m* para 5%*m/m*, resultou no aumento da atenuação da radiação incidida de 10% para ~80%. A alta eficiência de blindagem EMI para NPG, com concentrações inferiores aos de NTC, se atribui à elevada razão de aspecto e à condutividade da nanocarga.

O EMI SE mais requerido em aplicações comerciais é de -20 dB. Liang et al. (2009) relatam a eficácia da EMI SE em compósitos grafeno/epóxi, pois em uma faixa de frequências de 8,2 – 12,4 GHz (banda-X), uma blindagem de -21 dB foi obtida com 15%*m/m* de carga. No entanto, para os compósitos desenvolvidos nesta dissertação, a eficiência de atenuação de radiação dos laminados EP/FV/NPG para a mesma faixa de frequência foi de 47,5 dB com apenas 0,1%*m/m* de carga, ou seja, mais que o dobro da atenuação necessária para aplicações comerciais foi obtido com uma quantidade mínima de nanoparticulados.

5. CONCLUSÕES

O método de obtenção adotado para a produção de nanocompósitos tricomponente se mostrou mais efetivo que aqueles encontrados na literatura e sem detrimento das propriedades mecânicas, aliando novas propriedades de MARE ao compósito FV/EP tradicional. O método de dispersão direto propiciou a produção de nanocompósitos de forma rápida e efetiva, sem a demanda de solventes ou demasiadas etapas de pré-processamento.

A avaliação da dispersão direta mostrou que a técnica de ultrassonificação aumenta o número de reticulações nas cadeias poliméricas, o que não interferiu nas propriedades mecânicas da resina, e é satisfatória na fragmentação das cadeias de aglomerados. A adição de NPG aumentou o tempo de gelificação da resina em seu processo de cura e, também, elevou significativamente a sua viscosidade. Porém, o aumento da viscosidade não chegou a prejudicar a etapa de moldagem, mesmo porque os valores ficaram ainda bem abaixo daqueles encontrados na literatura para nanotubos de carbono/epóxi.

A utilização do tecido de trama *Twill Weave*, aliado à camada de promotor de fluxo, possibilitou uma melhora no processamento e na obtenção dos compósitos devido à boa permeabilidade global do reforço. Isto permitiu a impregnação adequada dos tecidos pela resina carregada.

As medidas de ângulo de contato para todas as famílias mostram que a adição de NPG não interfere diretamente no grau de molhabilidade da fibra pela resina. A resina líquida possui um grau de interação superficial com a fibra de vidro similar, com ou sem nanoparticulados.

A moldagem por RTM se mostrou eficiente para a confecção, em escala industrial, de compósitos carregados com até 4%*m/m* de nanoplaquetas de grafeno. Através da microscopia óptica foi possível visualizar alguns vazios derivados do processamento, que se apresentaram em pequenas quantidades para todas as famílias, e dos poros não-conectados do promotor de fluxo. Também houve indício de filtração da nanocarga nas camadas de tecido de fibra de vidro. A adição de NPG não afeta significativamente o peso do compósito, mesmo em concentrações elevadas. As análises mecânicas

mostram pouca influência das nanopartículas nas propriedades do compósito em comparação com o EP/FV.

Os estudos de resistividade indicam aumento da condutividade do compósito desde as concentrações mais baixas. No entanto, o aumento exponencial da condutividade se dá ao atingir o limiar de percolação em torno de 3% m/m (para condutividade superficial) e 0,5% m/m (para condutividade volumétrica) de NPG.

Os resultados de refletividade mostram que, mesmo com 0,1% m/m , já se alcança valores de excelência (99,99%) em atenuação da radiação eletromagnética, sendo possível que altos valores de atenuação sejam viáveis para concentrações ainda menores. Isto se deve à estrutura multicamada do laminado permitiu a disposição aleatória dos aglomerados de NPG, no interior da área referente ao promotor de fluxo de PP, que atuaram como centros absorvedores de radiação. A elevada relação de aspecto das nanopartículas de grafeno, o aumento na condutividade do compósito, e o processo de multireflexão da onda dentro das camadas do laminado, favoreceram a perda da radiação incidente intrapartícula (dentro da estrutura lamelar da carga) e por cancelamento de fase da onda (em um efeito de “gaiola” dentro do laminado). A eficiência de blindagem eletromagnética para todas as amostras preparadas ocorreu mais pelo caráter absorptivo da radiação do que reflexivo.

O material produzido neste trabalho se mostrou excelente para absorção de ondas eletromagnéticas, em todas as faixas de frequências de micro-ondas compreendidas entre 8-12 GHz (banda-X). Este estudo apresenta, sobretudo, a possibilidade do uso de compósitos leves grafeno-epóxi como MARE e para blindagem EMI com baixo carregamento de nanocarga e facilidade de processamento e produção. Os compósitos tricomponente com o mais baixo carregamento (0,1% m/m) apresentam ótimo custo-benefício e podem ser usados como um material efetivo de baixo peso e custo relativos para absorção e blindagem de radiação eletromagnética.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a decomposição dos compósitos por Análise Termogravimétrica (TGA).
- Avaliar a influência das NPG no envelhecimento acelerado dos compósitos tricomponente.
- Avaliar a interferência das nanopartículas na adesão fibra/matriz através de *pull-out* e MEV da fratura dos CPs.
- Avaliar possível aglomeração de carga e/ou formação de vazios nos laminados através de escaneamento por ultrassom.
- Realizar estudos sobre a heterogeneidade das propriedades de refletividade à radiação eletromagnética entre os lados do laminado.
- Confeccionar compósitos e nanocompósitos utilizando outras matrizes poliméricas como resina poliéster ou éster-vinílica.
- Realizar um estudo de viabilidade econômica para a produção dos compósitos desenvolvidos nesta dissertação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABMACO. (2009). *Compósitos I - Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos e Tendências*. 1ª edição. São Paulo: ABMACO.

ALMACO. (2013). Quem somos. [Internet]. Acesso em 22 de dezembro de 2013, disponível em: <http://www.almaco.org.br/quemsomos.cfm>

AMICO, S., PEZZIN, S., & COELHO, L. (2008). Nanocompósitos de matriz polimérica com nanotubos de carbono. In: A. POHLMANN, C. BALZARETTI, C.P.N; & GUTERRES, S. (ANO). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: II mostra CNANO/UFRGS* (p. 244). Porto Alegre: UFRGS.

AMICO, S., SCHNITZLER, M., PEZZIN, S., & COELHO, L. (2011). Nanocompósitos Epóxi / Nanotubos de Carbono: Obtenção e Características. In: BALZARETTI, P.N. (ANO). *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia: Volume II* (p. 232). Porto Alegre: UFRGS.

ARENHART, R.G. (2012). Método de previsão de limiar de percolação e condutividade elétrica em compósitos poliméricos por simulação de Monte Carlo. *Dissertação de mestrado*. Florianópolis: UFSC.

BAROZZI, M. F. (2010). *Poliedri e disposizione di punti sulla sfera*. Acesso em 17 de junho de 2012, disponível em Poppinga - Scienza e Letteratura: <http://keespopinga.blogspot.com.br/2010/11/poliedri-e-disposizione-di-punti-sulla.html>

BECKER, C.M. (2011). Estudo das propriedades mecânicas e anti-chamas de nanocompósitos HDL/Epóxi e compósitos HDL/Epóxi/Fibra de vidro. *Tese de doutorado*. Porto alegre: UFRGS.

CALLISTER, W.D.JR. (2002). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. John Wiley & Sons, Inc. 5ª edição.

CAMBRIDGE, U. O. (2008). *NMR studies of fullerenes and their complexes*. Acesso em 17 de junho de 2012, disponível em JK Group - department of chemistry: <http://www-klinowski.ch.cam.ac.uk/fullerenes.html>

CAMPBELL, F.C. (2003). *Manufacturing Processes for Advanced Composites*. Elsevier B.V. 532p.

CGEE (2010). *Materiais avançados no Brasil 2010-2022*. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 360p.

COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; & PARDINI, L.C. (1999). Métodos de Estudo da Cinética de Cura de Resinas Epóxi. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, *Abr/Jun*, 37-44.

CHATTERJEE, S., WANG, J., KUO, W., TAI, N., SALZMANN, C., LI, W., ET AL. (2012). Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expandes graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chemical physics letters - vol. 531* , 6-10.

CHRISSAFIS, K., & BIKIARIS, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part i: an overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica acta vol.523* , 1-24.

DAMASCENO, P.F. ET AL. (2012). Predictive self-assembly of polyhedra into complex structures. *Science vol.337* , 453-456.

ESWARAIAH, V.; SANKARANARAYANAN, V.; RAMAPRABHU, S. (2011). Functionalized Graphene-PVDF Foam for Composites for EMI Shielding. *Macromolecular Materials Engeneering*, *vol. 296*, 894–898.

FARO, A.A.S. (2012). Preparação, caracterização e comportamento mecânico de compósitos híbridosà base de resina epóxi/fibra visando a produção de juntas por enrolamento filamental. *Tese de doutorado*. São cristóvão: UFS.

FERREIRA, C. I. (2008). Nanocompósitos pp/grafite: obtenção e propriedades. *Dissertação de mestrado*. Porto alegre: UFRGS.

FOLGUERAS. L.C. (2005). Obtenção e caracterização de materiais absorvedores de microondas flexíveis impregnados com polianilina. *Tese de doutorado*. São José dos Campos: ITA

GARAY, A.C. (2010). Efeito da adição de carbonato de cálcio em compósitos poliméricos moldados por RTM e RTM Light. *Dissertação de mestrado*. Porto alegre: UFRGS.

GARAY, A.C.; SAMPERT, F.; OLIVEIRA, F.H.; SOUZA, J.A.; AMICO, S.C. (2011). Estudo das características térmicas da resina éster-vinílica. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011*.

GIROTTI, E.M.; & SANTOS, I.A. (2002). Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, Vol. 25, No. 4, 639-647.

GODARA, A.; GORBATIKH, L.; KALINKA, G.; WARRIER, A.; ROCHEZ, O.; MEZZO, L.; LUIZI, F.; VAN VUURE, A.W.; LOMOV, S.V.; VERPOEST, I. (2010). Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, vol. 70, 1346–1352.

GOJNY, F.H.; WICHMANN, M.H.G.; FIEDLER, B.; KINLOCH, I.A.; BAUHOFFER, W.; WINDLE, A.H.; SCHULTE, K. (2006). Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, vol. 47, 2036–2045.

GRABER, D. & BATTEN, J. (2008). *What is the difference between the various forms of Carbon?* [Internet]. Acesso em 10 de dezembro de 2013, disponível em: <http://www.nano-enhanced-wholesale-technologies.com/faq/carbon-forms.htm>

HATTENHAUER, I.; TAMBOSI, P.P.; GIESELER, R.K.; COELHO, L.A.F.; RAMOS, A.; & PEZZIN, S.H. (2011). Influência do campo elétrico na condutividade elétrica em nanocompósitos de matriz epoxídica com nanotubos de carbono. *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – Campos do Jordão, SP – 16 a 20 de outubro de 2011*.

HIRSCH, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature* vol.9, 868-871.

HERTER, F. (2010). *Desempenho de compósitos tri-componente epóxi/ fibra de vidro/ hidróxidos duplos lamelares*. Tcc. Porto alegre: UFRGS.

IJIMA, S. (2002). Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica b - vol.323* , 1-5.

IJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature - vol.354* , 56-58.

INAM, F.; WONG,D.W.Y.; KUWATA, M.; & PEIJS, T. (2010). Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers. *Journal of Nanomaterials, Vol. 2010, Article ID 453420*.

JÚNIOR, L., & CASAGRANDE, A. (2008). Nanocompósitos de polietileno via polimerização in situ. In: a. Pohlmann, c. Petler, n. Balzaretto, & s. Guterres, *tópicos em nanociência e nanotecnologia: II mostra cnano/ufrgs* (p. 244). Porto alegre: UFRGS.

KERSTING, D.F. (2004). Avaliação de resinas epóxi para fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão. *Dissertação de mestrado*. Porto alegre: UFRGS.

KIM, J.; LEE, J.H.; CHOI, Y.K.; KIM, S.; MOON, H.J.; YOON, D.W. (2012) confirmation of the performance of exfoliated graphite nanoplatelets for pollutant reduction rate on wood panel. *Journal of composite materials, 0(0)*, 1–6.

KOTHARI, V.K. Manufactured fiber Technology. *Chapman and Hall, London, 1997*.

KROTO, H., HEATH, J., O'BRIEN, S., CURL, R., & SMALLEY, R. (1985). C60: buckminsterfullerene. *Nature - vol.318* , p. 162.

KUILLA, T.; SAMBHU, B.; YAO, D.; KIM, N.H.; BOSE, S.; LEE, J.H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science, vol.35*, 1350–1375.

- KUMARA, A., DEPANA, D., TOMERB, N., & SINGH, R. (2009). Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends. *Progress in polymer science vol.34* , 479–515.
- LEE, O.H.; KIM, S.S.; LIM, Y.S. (2011). Conduction noise absorption by fiber-reinforced epoxy composites with carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, 587–591.
- LEVY NETO, F.; & PARDINI, L.C. (2006). Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia - 1 ed. Ed. Edgar Blücher: São Paulo.
- LI, B.; & ZHONG, W.H. (2011). Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 46(17), 5595-5614.
- LINGAIAH, S.; SADLER, R.; IBEH, C.; SHIVAKUMAR, K. (2008). A method of visualization of inorganic nanoparticles dispersion in nanocomposites. *Composites: Part B* 39, 196–201.
- LINGAIAH, S.; SHIVAKUMAR, K.N.; SADLER, R.; SHARPE, M. (2005). A method of visualization of dispersion of nanoplatelets in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, vol. 65,2276–2280.
- LIU, F. & GUO, K. (2014). Reinforcing epoxy resin through covalent integration of functionalized graphene nanosheets. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014.
- MARINHO, C.S. (2010). Caracterização de Materiais Absorvedores de Ondas Eletromagnéticas (MARE). *Apostila tutorial TELECO e FITec*, vol.1, 1-17.
- MARTIN-GALLEGO, M.; BERNAL, M.M.; HERNANDEZ, M.; VERDEJO, R.; & LOPEZ-MANCHADO, M.; (2013). Comparison of filler percolation and mechanical properties in graphene and carbon nanotubes filled epoxy nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol. 49, 1347–1353.
- MARTIN-GALLEGO, M.; VERDEJO, R.; LOPEZ-MANCHADO, M.; & SANGERMANO, M. (2011). Epoxy-graphene uv- cured nanocomposites. *Polymer vol.52* , 4664 - 4669.

MENDES, M.W.D.; NEVES, J.C.; GARCIA, F.G.; BRESSIANI, A.H.; BRESSIANI, J.C.; SILVA, G.G. (2012). Efeito da irradiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de polímeros epoxídicos para aplicações médicas. *Anais do 7º Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (COLAOB) – Natal, RN – 22 a 25 de agosto de 2012.*

MORAES, A.G.O. (2010). Estudo do íon Boroidreto como agente protetor de fibras de sisal no tratamento em meio alcalino. *Dissertação de mestrado*. Porto Alegre: UFRGS.

NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, D.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; & FIRSOV, A.A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science vol.306, 666–669.*

PAZ, J.D.A. (2012). NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADOS COM ARGILAS MONTMORILONITICAS. *Dissertação de mestrado*. Joinville: UDESC.

PEREIRA, C.P.; RODRIGUES, .V.A.; BARCIA, F.L.; SOARES, B.G. (2006). Avaliação das propriedades de compósitos de resina epoxídica reforçadas com fibra de vidro: efeito de diferentes diluentes. *Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMat) - Foz do Iguaçu, PR - 15 a 19 de Novembro de 2006.*

PEZZIN, S.H.; COELHO, L.A.F; AMICO, S.C. (2010). New generation of multifunctional composites, with carbon nanotubes for space applications. *In: Polymers in Defence & Aerospace Applications; Conference Proceedings, p. 15, 1-6.*

PINT, C. L., ALVAREZ, N. T., & HAUGE, R. H. (2009). Odako growth of dense arrays of single-walled carbon nanotubes attached to carbon surfaces. *Nano research - vol.2 , 526-534.*

PLÁSTICO. (2013). Compósitos: balanço e perspectivas. [Internet]. Acesso em 06 de janeiro de 2014, disponível em: <http://www.plastico.com.br/plastico/economia/compositos-balanco-e-perspectivas/>

REILLY, R. M. (2007). Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. *The journal of nuclear medicine - vol.48* , 1039-1042.

ROBENSON, L.M.; & PAUL, D.R. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer, Vol. 49, p. 3187-3204.*

ROMANZINI, D.; ZATTERA, A.J.; & AMICO, S.C. (2012). Funcionalização de argilas para produção de nanocompósitos de poliéster/fibra de vidro. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol) – Florianópolis, SC – 22 a 23 de setembro de 2012.*

SANGERMANO, M.; MARCHI, S.; VALENTINI, L.; BITTOLO BON, S.; & FABBRI, P. (2011). Transparent and conductive graphene oxide-polyethyleneglycol diacrylate coatings obtained by photopolymerization. *Macromolecular Materials and Engineering, Vol.296, 401–407.*

SERENA SAW, W.P; MARIATTI, M. (2012). Properties of synthetic diamond and graphene nanoplatelet-filled epoxy thin film composites for electronic applications. *Journal of Materials Science Materials in Electronics, vol.23, 817–824.*

SHAHIL, K.M.F; BALANDIN, A.A. (2012). Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters - vol.12, 861–867.*

SILVA, D.D. (2011). Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica. *Dissertação de mestrado.* Joinville: UDESC.

SILVA, L.V. (2011). *Compósitos avançados epóxi/fibra de vidro com elevado teor de nanotubos de carbono. Dissertação de mestrado.* Porto alegre: UFRGS.

SPERLING, L. H. (1932). *Introduction to physical polymer science - 4th ed.(2006).* Lehigh university of pensilvania. Hoboken, new jersey: john wiley & sons, inc.

STRÖCK, M. (2006). 3D model of a C60 molecule, also called a "Buckyball". Released under GNU Free Documentation License. *Original image Courtesy of Wikimedia Commons.*

SUAVE, J. (2008). Compósitos de epóxi com nanotubos de carbono de parede simples carboxilados: influência da adição de solventes e das condições de sonificação no processamento e nas propriedades. *Dissertação de mestrado.* Joinville: UDESC.

VALVERDE JR, A. J. D. ; MONTORO, S. R. ; CIOFFI, M.O.H. (2012). Determinação de da densidade e quantidade de vazios em compósitos fibra de carbono/resina epóxi processados via RTM. *Anais do 24º Congresso de Iniciação Científica da UNESP - Guaratinguetá/SP – 11 a 12 de setembro de 2013.*

VILLATE, J.E. (2013). Eletricidade e Magnetismo. [Internet]. Acesso em 20 de março de 2013, p.221, disponível em: http://www.villate.org/doc/fisica2/fisica2_20120908.pdf

YAN, D.X.; REN, P.G.; PANG, H.; FU, Q.; YANG, M.B.; LI, Z.M. (2012). Efficient electromagnetic interference shielding of lightweight graphene/polystyrene composite. *Journal of materials chemistry - vol.22, 18772-18774.*

YIN, S.; ZHANG, C.R.S.; HUO, P.; WANG,G. (2011). The preparation and electrical properties of the functionalized graphene/poly (ether sulfone) nanocomposites. *High Performance Polymers, 23(8), 592–601.*

WANG, X.; SONG, L.; PORNWANNCHAI, W.; HU, W.; & KANDOLA, B. (2013). The effect of graphene presence in flame retarded epoxy resin matrix on the mechanical and flammability properties of glass fiber-reinforced composites. *Composites: Part A, vol. 53, 88–96.*

WU, X.F.; DZENIS, Y.A. (2006). Droplet on a fiber: geometrical shape and contact angle. *Acta Mechanica, vol.185, 215–225.*

ANEXO 1

Detalhamento da Tabela 1 (Capítulo II)

Relação entre a atenuação do sinal refletido e a porcentagem de energia absorvida, segundo Folgueras (2005).

Tabela 1 – Correlação entre valores de atenuação (dB) e porcentagens de absorção de radiação.

dB	% de Absorção	dB	% de Absorção
-1	20,56180	-21	99,20567
-2	36,90427	-22	99,36904
-3	49,88128	-23	99,49881
-4	60,18928	-24	99,60189
-5	68,37722	-25	99,68377
-6	74,88114	-26	99,74881
-7	80,04738	-27	99,80047
-8	84,15107	-28	99,84151
-9	87,41075	-29	99,87411
-10	90,00000	-30	99,90000
-11	92,05672	-31	99,92057
-12	93,69043	-32	99,93690
-13	94,98813	-33	99,94988
-14	96,01893	-34	99,96019
-15	96,83772	-35	99,96838
-16	97,48811	-36	99,97488
-17	98,00474	-37	99,98005
-18	98,41511	-38	99,98415
-19	98,74107	-39	99,98741
-20	99,00000	-40	99,99000