

PREPARAÇÃO DE NANO-COMPÓSITO EPÓXI/NANOTUBO DE CARBONO FUNCIONALIZADO COM USO DE MICRO-ONDAS

Vanessa Nocera¹; Guilherme Wolf Lebrão²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT)

Resumo: *Este trabalho desenvolveu um procedimento de preparação de nano-compósitos epóxi/nanotubo de carbono (NTC) oxidado com o auxílio de micro-ondas e funcionalizado com 3-aminopropiltri-etoxisilano. Objetivando uma melhor adesão do NTC na matriz polimérica tendo como consequência uma melhora nas suas propriedades mecânicas. A concentração de NTC utilizado na resina foi de 0,2 e 0,5%, apresentando uma melhora de limite de resistência à flexão de 30% e 70%, respectivamente. Observou-se também uma melhora na resistência ao impacto das amostras de nano-compósitos de até 20%.*

Introdução

Nanotubos de carbono (NTC) possuem propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas elevadas, e seria ideal transferir essas características a um componente como um compósito polimérico, porém essa transferência não é tão simples, devido à alta estabilidade do carbono. Para haver transferência das propriedades realiza-se a oxidação do NTC, criando sítios funcionais de hidroxila e carboxila, em seguida é feita sua funcionalização, com 3-aminopropiltri-etoxisilano, uma molécula de acoplamento utilizada para criar uma ligação química entre o NTC e a resina, e finalmente a incorporação em epóxi para a criação do nano-compósito.

O NTC foi oxidado por meio de micro-ondas em solução ácida, conforme descrito por Bonalume, 2011, depois funcionalizado com o silano, e finalmente, adicionado à resina epóxi, gerando um nano-compósito com frações de 0,2 até 0,5% de NTC em massa.

Com os corpos de prova dos nano-compósitos, ensaiou-se nos corpos de prova a modificação das propriedades mecânicas. O nano-compósito apresenta propriedades únicas, pois os materiais de dimensões nanométricas, além de possuírem altas propriedades mecânicas tem uma área de contato maior que os materiais micro e macrométricos.

Nanotubos de carbono

A estrutura do NTC se assemelha a uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica, apresentando diâmetro na ordem de 10 a 30 nanômetros, porém seu comprimento pode chegar à ordem de 300 a 500 nanômetros, Figura 1 (Fagan, 2007).

Os NTCs possuem alta resistência à tração e dureza, porém é difícil efetuar a ligação entre o epóxi e o NTC. Em seu estado natural, a reatividade química do carbono é muito baixa. Para transferir essas propriedades únicas, é necessário oxidar e funcionalizar de forma correta o NTC, assim, ele adquire diversas aplicações. Entretanto, para que essa adição no epóxi seja bem sucedida é necessária uma boa dispersão e adesão interfacial entre o nanotubo e a matriz. Essas interações podem ser não-covalentes (Van der Waals, dipolos e pontes de H) ou covalentes (Fagan, 2007), com a funcionalização optou-se pelo uso de ligações covalentes, pois promovem uma melhor transferência das propriedades.

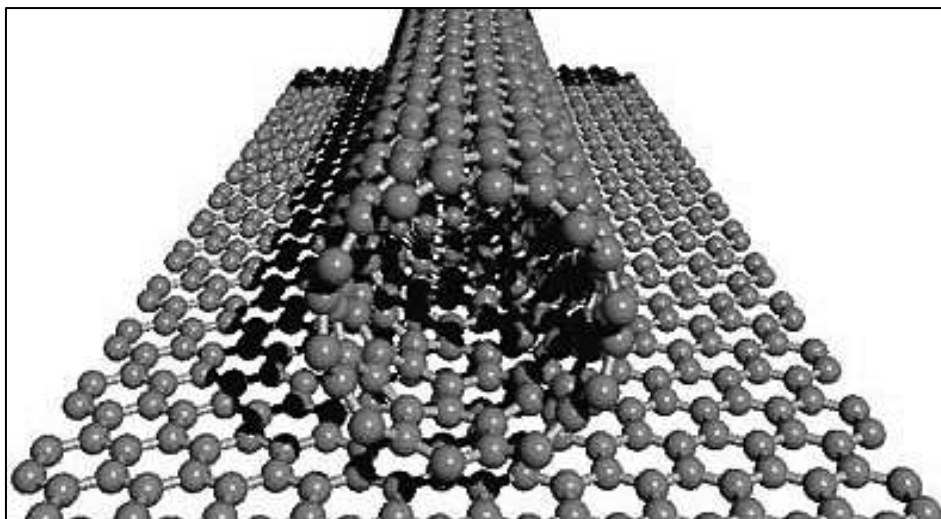


Figura 1: Representação esquemática de uma camada de grafite (grafeno) que se enrola sobre si mesma, formando nanotubos de carbono (Fagan, 2007).

Desta forma, os NTCs podem ser aplicados em várias áreas, por exemplo: em memória lógica baseada em combustível, em miniaturizar circuitos elétricos, entre outros. Na teoria, o nanotubo é um dos materiais mais rígidos e resistentes conhecidos atualmente. Isto é devido ao arranjo estrutural quase ideal de seus átomos de carbono e pela força de ligação sp^2 entre os átomos nos vértices, formando hexágonos.

Os NTCs ainda são altamente rígidos, mas pela sua relação comprimento/diâmetro, não quebram e nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos a altas pressões (Kathi, 2009).

Os nanotubos de carbonos de multicamadas, formados de tubos concêntricos de vários diâmetros, que foram utilizados neste estudo, foram obtidos do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e foram produzidos via deposição química de vapor, apresentam pureza acima de 95%.

Micro-ondas

As micro-ondas apresentam frequências entre 0,3GHz e 300GHz, comprimento de ondas curtos (na ordem de centímetros e milímetros), por isso há fatores únicos nas aplicações de sistemas de micro-ondas. Elas são utilizadas nas áreas da ciência para tratamentos e como forma de aquecimento, pois nelas ocorrem com frequência ressonâncias moleculares, atômicas e nucleares.

A interação entre a onda eletromagnética e o dipolo elétrico da molécula faz com que o aquecimento de um material seja possível. Quando as moléculas submetidas a um campo elétrico apresentarem dipolo elétrico, elas tendem a se alinhar, e quando a orientação dos dipolos é removida, as moléculas tendem a voltar para o estado anterior, liberando a energia absorvida na forma de calor. Quanto maior o dipolo, maior será a ação sob o campo elétrico, assim a molécula libera maior quantidade de calor. As micro-ondas também podem ser utilizadas na química orgânica para acelerar algumas reações, reduzindo o tempo de horas para minutos. A constante dielétrica (ϵ) fornece um referencia da quantidade de calor que poderá ser absorvida. O experimento de oxidação dos nanotubos ocorre facilmente, pois o ϵ do NTC, já alto devido ao arranjo atômico, foi potencializado com a adição de H_2SO_4 , que apresenta também um ϵ alto (Barboza, 2001).

Resina Epóxi

O epóxi tem origem em uma reação múltipla de epicloridrina com bisfenol A em presença de álcalis formam as resinas epóxi. Dependendo do material desejado, a proporção

desses compostos varia, e consequentemente, varia o peso molecular da resina. Em seu estado natural, o epóxi é um líquido viscoso e não possui monômeros voláteis como poliéster e resina de éster vinílico. A cura do epóxi pode ocorrer de diferentes maneiras, mas para uma melhor eficácia, ela deve ser realizada em altas temperaturas. Os agentes de cura que podem ser utilizados são: catalíticos, endurecedores ou ativadores (Blass, 1988; Hollaway, 1994).

As resinas epóxi possuem aplicações em compósitos por causa da sua estabilidade em elevadas temperaturas, da sua excelente resistência térmica e química, da sua alta força mecânica e da facilidade do seu processamento, assim destacando-se entre os polímeros. Portanto, a incorporação de nanotubos funcionalizados na resina epóxi reforça suas propriedades térmicas e mecânicas.

Nos compósitos poliméricos que possuem fibras, a fase da resina como matriz possui múltiplas funções como: o material tem ductilidade e baixo módulo de elasticidade; protege as fibras de danos mecânicos e de reações químicas; e mantém as fibras unidas e ainda transfere as tensões de uma fibra para outra. Os compósitos são materiais muito procurados por causa da sua facilidade em se adaptar a diferentes formas e aplicações estruturais (Wiebeck, 2005). Mas para isso dar certo, a adesão entre a fibra e matriz tem que ser eficiente, assim quando a tensão entre elas aumenta, obtém-se uma maior transmissão (Callister, 2002).

Ultrassom

É comum o uso de banho de ultrassom com água ou solventes específicos na limpeza de produtos ou utensílios de laboratório, porém ele também pode ser usado para dispersão de soluções, não deixando as moléculas se aglutinarem. O ultrassom é essencial durante a aplicação do NTC funcionalizado na resina epóxi, pois o material silanizado apresenta a tendência de aglutinar-se, devido à atração entre as moléculas de silano, formando aglomerados e não aderindo corretamente à resina, ou formando núcleos de concentração de tensões, que fragilizam o material.

Materiais e Métodos

Oxidação de NTC

Em frascos de teflon para uso em micro-ondas, pesou-se aproximadamente 0,25 g de nanotubos de carbono e adicionou-se 5 mL de uma solução de H₂SO₄/HNO₃ 3:1 (v/v). Esta solução foi colocada no forno micro-ondas (Microwave Labstation, modelo Milestone ML 1200 mega; vaso de 100 mL teflon com PEEK; 2,5 GHz) por 10 minutos a 150W. Os frascos foram resfriados em um banho de água corrente por 30 minutos. Depois na capela, as soluções foram solubilizadas em água desionizada.

Para a separação dos NTCs das soluções, estas foram centrifugadas (Centrífuga Microprocessada – Quimis) por 5 minutos a 4000 rpm. Repetiu-se o processo três vezes. Os nanotubos sedimentados nos frascos cônicos das centrífugas foram lavados com acetona e colocados em um frasco maior. Quando a maior parte da acetona evaporou, o frasco foi colocado na estufa Quimis a 60° C por 24 horas.

Funcionalização de NTC

Depois dos NTC serem oxidados, estes foram funcionalizados com 3-aminopropiltrietoxisilano.

Em um béquer de teflon, cerca de 0,5 g de NTC foi dissolvido em 125 mL de etanol. A proporção foi de 0,2 g de NTC para 50 mL de etanol. A solução foi dispersa e aquecida em um banho de ultrassom por 30 minutos. Depois a solução foi aquecida e agitada até uma temperatura de aproximadamente 60°C, e adicionou-se cerca de 0,25 mL de 3-aminopropiltrietoxisilano e manteve-se o aquecimento e a agitação da solução por 4 horas.

Para retirar o excesso de 3-aminopropiltri-etoxisilano da solução, esta foi centrifugada por 5 minutos a 4000 rpm. Repetiu-se o procedimento três vezes. Os nanotubos sedimentados foram novamente lavados com acetona e transferidos para um frasco. Quando a maior parte da acetona evaporou, o frasco foi colocado na estufa a 60°C por 24 horas.

Preparação do nano-compósito epóxi

Em um béquer de teflon, o nanotubo já funcionalizado foi dissolvido em etanol e a solução foi dispersa no ultrassom e logo depois foi adicionada a resina epóxi Araldite® (LY5052). A solução foi mantida no banho de ultrassom por 1 hora e depois foi aquecida até que o etanol evaporasse. Então, novamente no banho de ultrassom, foi adicionado o catalisador Aradur® (5052CH). A proporção de resina e catalisador utilizada foi de 100:38 (m/m), e foram feitos dois tipos de amostras, uma contendo 0,2% de NTC em peso e outra com 0,5% de NTC.

As misturas foram colocadas nos moldes de teflon dos corpos de prova e aguardou-se 24 horas para a cura, então foram levadas para o processo de pós-cura na estufa a 80°C por 8 horas, Fig 2.



Figura 2: Corpos de prova de nano-compósito em molde de teflon.

Com esses corpos de prova foram realizados três ensaios mecânicos: de flexão, de impacto e de tração. Todos foram feitos segundo as normas D790-97, D6110-08 e D3039-08, respectivamente Fig 3.

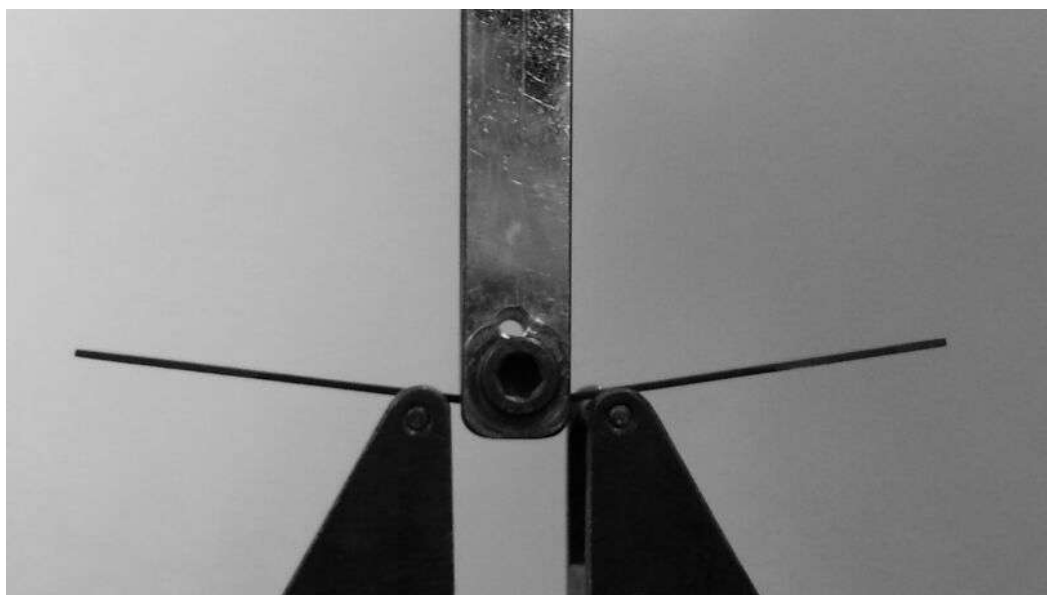


Figura 3: Ensaio para determinação do limite de resistência à flexão dos corpos de prova produzidos com NTC e resina epóxi.

Resultados e Discussão

Para os ensaios de flexão, pode-se observar que quanto maior a concentração de NTC no nano-compósito, maior a rigidez do material. O valor médio para o limite de resistência à flexão para o epóxi sem NTC é de (128 ± 10) MPa, já para 0,2% de NTC, foi de (177 ± 12) MPa, e para 0,5%, de (200 ± 9) MPa. Ou seja, ocorreu um aumento de 70% do limite de resistência à flexão quando adicionado 0,5% de NTC. Com esta concentração, os nanotubos funcionalizados aumentaram a quantidade de ligações cruzadas limitando a mobilidade molecular, tornando assim o material mais rígido.

Observou-se também um aumento da tenacidade de até 20%, portanto, foi necessária mais energia para quebrar o corpo de prova. O valor médio para o epóxi sem NTC é de $2,17 \text{ kJ.m}^{-2}$, já quando se adicionou 0,2% e 0,5% de NTC, os valores aumentaram para $2,36 \text{ kJ.m}^{-2}$ e $2,60 \text{ kJ.m}^{-2}$, respectivamente.

No ensaio de tração, não houve alteração estatisticamente significativa, ou seja, os valores obtidos para o epóxi com e sem NTC estavam muito próximos. Para o epóxi sem NTC, o valor foi de (74 ± 4) MPa, com 0,2%, foi de (60 ± 5) MPa e com 0,5%, foi de (69 ± 5) MPa, como pode ser visualizado na Figura 4. Possivelmente, os nanotubos presentes nos corpos de prova não atingiram a concentração e nem o tamanho necessário para se comportarem como fibras curtas transferindo as tensões, ao contrário, os aglomerados agiram como uma carga particulada aumentando a concentração de tensões ao seu redor e eventualmente contribuindo para fragilizar o material.

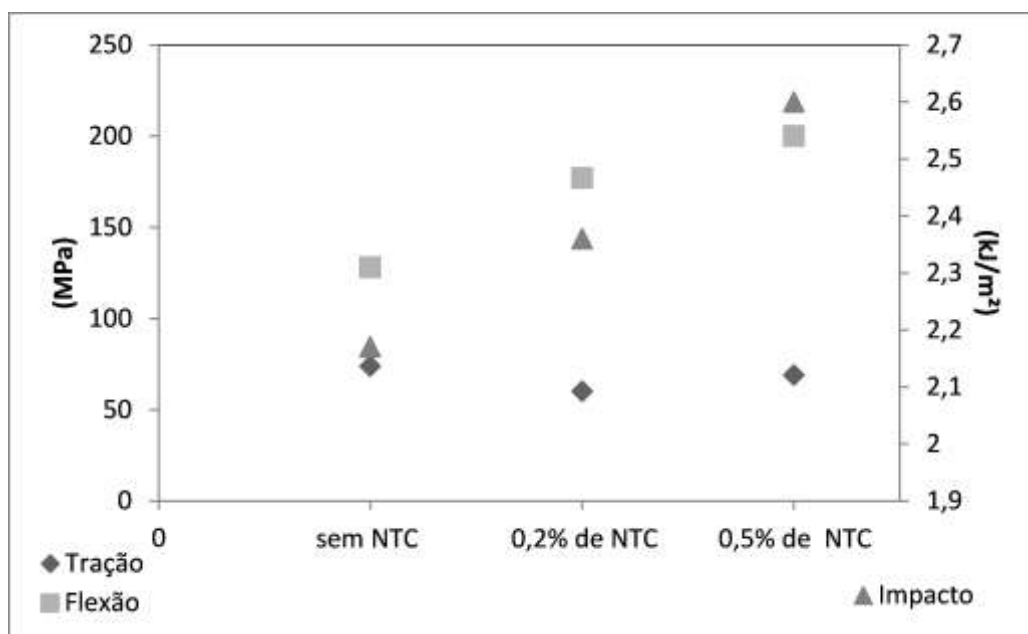


Figura 4: Ensaio dos corpos de prova com diferentes concentrações de NTC em relação à resistência à tração, ao impacto e à flexão.

Conclusões

Com os resultados, pode-se chegar à conclusão de que a funcionalização é eficiente na melhora da interface NTC/epóxi, melhorando a solubilidade e a adesão; o aumento da concentração de NTC no nano-compósito melhorou significativamente algumas propriedades mecânicas, como resistência à flexão e ao impacto. Indicando um aumento da rigidez da resina o que também contribui para a redução da sua resistência à tração.

Referências Bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics**. May. 26, 2008. (ASTM D6110-08).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials**. September 15, 2008. (ASTM D3039/D 3039M-08).
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials**. Oct. 10, 1997. (ASTM D790-97).
- Barboza, A.C. R. N.; Cruz, C. V. M. S.; Graziani, M. B.; Lorenzetti, M. C. F.; Sabadini, E. (2001) Aquecimento em forno de microondas/ Desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Química Nova* **24** n° 6, 901-904.
- Blass, A. (1988) *Processamento de Polímeros*. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC.
- Bonalume, B. C. F.; Lebrão, G. W.; Rossi, J.L. (2011) Functionalized carbon nanotubes for nanocomposites, *16th International Conference on Composite Structures*, Porto.
- Hollaway, L. (Ed.) (1994) *Handbook of polymer composites for engineers*. Cambridge, Woodhead.
- Callister, W. D. Jr. CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – UMA INTRODUÇÃO. Rio de Janeiro, RJ : LTC, 2002
- Fagan, S.B., Souza Filho; A. G.; (2007) Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, **30** n° 7.
- Kathi, J.; Rhee, K. Y.; Lee, J. H. (2009) Effect of Chemical Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with 3-Aminopropyltriethoxysilane on Mechanical and Morphological Properties of Epoxy Nanocomposites. *Composites: Part A* **40**, 800-809
- Wiebeck, H.; Harada, J. (2005) *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber Editora.