

# OXIDAÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO DE MULTICAMADAS PARA NANOCOMPÓSITO E CURA DE RESINA EPÓXI AMBOS ACELERADOS VIA MICROONDAS

Mariana Silvestrini Giardini<sup>1</sup>; Guilherme Wolf Lebrão<sup>2</sup>; Luiz Alberto Jermolovicius<sup>2</sup>;  
Dimitri Zinizopoulos Paseti<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup>Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>3</sup>Técnico do Laboratório de Microondas da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** *Este trabalho explorou um novo procedimento para oxidar nanotubos de carbono de multicamadas (NTC), utilizando-se microondas, reduzindo o tempo necessário de reação, comparado a métodos convencionais por acidulação. Os NTC oxidados foram aplicados a resina epóxi, aumentando sua adesão a matriz polimérica e melhorando consequentemente suas propriedades mecânicas em um nanocompósito. Avaliou-se também o processo de aceleração de cura de resina epóxi via microondas visando encontrar um tempo e uma potência ideal para esta cura, sem haver pontos de calor, qualitativamente. Foi empregando neste estudo diferentes cavidades: câmara Deodato e corneta; em moldes como teflon e silicone; em diferentes cenários, utilizando: ultrassom, placa de carbetto de silício e misturador de módulos. Tendo como objetivo reduzir o tempo de cura da resina, de horas para alguns minutos, procurando facilitar o processo para um futuro teste de cura acelerada do nanocompósito (NTC epóxi).*

## Introdução

Nanotubos de carbono (NTC) possuem propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas elevadas. (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007; KATHI; RHEE; LEE, 2009; LIU et al, 2006) O ideal seria poder transferir essas características a um componente, como um compósito polimérico, porém não é assim tão simples. É necessário encontrar uma afinidade química forte entre a matriz e o nanotubo. Para isso, pode ser feita a oxidação e a funcionalização do NTC, criando maiores chances da interação entre a matriz polimérica e o NTC, assim podendo modificar as propriedades presentes neste polímero. Neste trabalho, foi realizado a oxidação dos NTC para depois ser feita a sua funcionalização e a aplicação em epóxi para criação do nanocompósito. Essa oxidação foi feita por meio de microondas. Finalmente pretende-se testar a esperada modificação de suas propriedades nos corpos de prova dos nanocompósitos, feitos a base de epóxi. Portanto, espera-se que esse nanocompósito gere propriedades únicas, pois combina um nanomaterial a um outro material (resina epóxi), que este em estudo já possui propriedades mecânicas bem elevadas e já é de uso comercial, utilizado até pela aeronáutica alemã para fabricação de planadores. Em paralelo, foi feito um estudo de aceleração da cura da resina epóxi, sem nenhuma modificação, como adição de nanocompósito, assim sabendo como a cura se comporta sob absorção de microondas, pretende-se continuar esse estudo e englobar a cura dos nanocompósitos utilizando microondas para acelerar o processo.

## Nanotubos de Carbono

A estrutura do NTC é semelhante a uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica tendo seu diâmetro na ordem de nanômetros, como ilustrado na figura 1, porém seu comprimento pode chegar na ordem de centímetros.

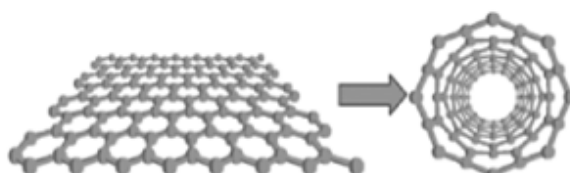


Figura 1 - Folha de grafeno formando nanotubo de carbono (SAITO; DRESSELHAUS, 1998).

Apesar de suas propriedades eletrônicas, mecânicas, óticas e térmicas é difícil efetuar a ligação entre uma matriz e o NTC. Pois, no estado natural do NTC possui uma reatividade química muito baixa. É um desafio encontrar formas de oxidar e funcionalizar os NTC e assim passar o máximo de suas incríveis propriedades. Ao funcionalizar o nanotubo ele possui diversos usos engenhosos e normalmente possuem propriedades físico-químicas altas e específicas para determinadas funções. Porém, existem problemas que devem ser resolvidos para essas aplicações à matriz serem bem sucedidas. Primeiro, ter uma ideal dispersão dos NTC na matriz desejada. Segundo, possuir adesão interfacial entre o nanotubo e a matriz. Essas interações podendo ser covalentes ou não-covalentes. (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007; KATHI; RHEE; LEE, 2009)

As propriedades mecânicas extremamente interessantes dos NTCs levam a um potencial significativo de aplicações em varias áreas, como por exemplo: em memória lógica baseada em NTC, nanofitas de semicondutores, nanopartículas metálicas como catalisador de células a combustível, em miniaturizar circuitos elétricos etc. Teoricamente este é um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente, e essas propriedades são decorrentes do arranjo estrutural perfeito de seus átomos de carbono e pela força de ligação  $sp^2$ , hexágonos e pentágonos, entre os átomos. Além disso são materiais altamente flexíveis e não quebram e nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão. Quando nanotubos de múltiplas camadas são expostos a elevadas tensões, somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas. A presença de defeitos em sua estrutura pode modificar esse valor, mas mesmo assim, sua resistência é extremamente alta quando comparada a outros materiais. (MEHL, 2011)

### Resina Epóxi

Resinas epóxi são formadas por uma reação múltipla de epícloridrina com bisfenol A em presença de álcalis, solventes básicos. A proporção desses compostos varia de acordo com o material desejado, assim variando o peso molecular da resina. São líquidos viscosos em seu estado termoplástico e não possui monómeros voláteis como poliéster e resina de éster vinílico. A cura do epóxi pode ser feita de diferentes maneiras e nota-se que normalmente ela deve ser realizada em altas temperaturas para ter melhor eficácia. A cura é feita com agentes de cura, que normalmente são: catalíticos, endurecedores ou ativadores. Assim ocorre um *crosslinking* polimérico podendo ser a partir de vários grupos radicais da resina. (BLASS, 1988; HOLLAWAY, 1994)

Resinas, como o epóxi, possuem aplicações em compósitos pela sua estabilidade em elevadas temperaturas, resistência térmica e química excelentes, alta força mecânica e pela facilidade no seu processamento. Incorporando NTC já previamente oxidados e funcionalizados na resina epóxi, na melhora e no reforço dessas propriedades térmicas e mecânicas da resina. A resina epóxi é conhecida pela sua alta performance entre os polímeros, algumas de suas propriedades serão reforçadas, como: adesiva, revestimento, envasamento de compostos, materiais estruturais e telas de cristal líquido, por exemplo. Uma das maneiras para ajudar na adesão da matriz polimérica é modificando quimicamente a superfície do nanotubo antes da

dispersão no polímero, logo fazendo sua ‘funcionalização’ (KATHI; RHEE; LEE, 2009; SOUZA FILHO; FAGAN, 2007; ABDALLA et al, 2008).

Para compósitos que possuem fibras, a fase da resina como matriz possui múltiplas funções. Tais como: primeiro, unindo as fibras, assim o material apresenta ductilidade e o módulo da elasticidade da fibra permanecerá, segundo protegendo as fibras de danos mecânicos e reações químicas, terceiro a matriz protege de propagação de fissuras da fibra. A adesão entre a fibra e a matriz tem que ser muito forte, assim aumentando a tensão entre as duas e obtendo uma maior transmissão. De maneira geral compósitos são materiais muito procurados pela sua fácil adaptação diferenciando-se de materiais estruturais (WIEBECK, 2005).

### Microondas

O comportamento dentro de uma cavidade de microondas não será sempre homogênea, existem recursos como o de rotação de apoio ou de misturadores para auxiliar nessa distribuição mais homogênea das ondas. O aquecimento do material em estudo pode ser rápido, lento, uniforme ou com gradientes de temperatura devido a diferentes propagações das microondas, do comportamento delas e com a interação do campo gerado, dependendo das propriedades eletromagnéticas do material estudado (TAKARA; NASCIMENTO, 2008).

Na química orgânica algumas reações podem ser feitas com o auxílio de um microondas, assim reduzindo o tempo de horas para minutos. Além disso, como as radiações eletromagnéticas são fracamente energéticas em relação as radiações ionizantes, mas tem energia suficiente para promover o desemparelhamento de spins de átomos das moléculas, abrindo assim novas opções de mecanismos de reação química e as vezes até sem solventes, podendo reduzir a geração de resíduos químicos industriais (LINDNSTRÖM, 2002).

Microondas alternam sinais na corrente com frequências entre 300MHz e 300GHz. Possuem também comprimento de ondas curto (na ordem de centímetros e milímetros), fazendo com que existam fatores únicos nas aplicações de sistemas de microondas. Exemplos são: ressonâncias moleculares, atômicas e nucleares, assim criando aplicações nas áreas da ciência para tratamentos e também como forma de aquecimento. (POZAR, 2005)

O aquecimento de um material em um microondas ocorre devido a interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Quando as moléculas são submetidas a um campo elétrico, as que possuem dipolo elétrico tendem a se alinhar, quando a orientação dos dipolos é removida as moléculas tendem a voltar para o estado anterior, assim dissipando a energia absorvida na forma de calor. Quanto maior for o dipolo, maior será a ação sob o campo elétrico. Portanto, a molécula absorve maior quantidade de calor. Com a chamada constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de cada material pode-se saber a quantidade de calor que poderá ser armazenada a princípio. (BARBOZA et al, 2001)

O melhor material utilizado para as cavidades de microondas é o aço inox, porém, pelo seu custo elevado ele pode ser substituído pelo alumínio que também é amplamente utilizado, inclusive no CEUN-IMT. O alumínio é utilizado tanto para a cavidade como para isolar qualquer orifício impedindo que as microondas escapem do sistema criado.

### Ultrassom

Banho de ultrassom é geralmente utilizado na limpeza de produtos/utensílios de laboratório com água ou solventes específicos, mas ele também pode ser usado para separar e não deixar as moléculas acumularem-se. Usualmente com frequência de 40-400 kHz. Em aplicações químicas é utilizada uma cavitação acústica que acelera reações químicas e físicas, além disso catalisa reações organometálicas, proporcionando um alto nível de eficiência. Neste experimento tem o alto poder de impedir o aparecimento de bolhas durante o período da cura para temperaturas baixas ( $T \leq 80^\circ\text{C}$ ).

### Carbeto de silício

Carbeto de silício (SiC) é cristalino e é o único composto químico que engloba silício e carbono. Ele é produzido por uma reação eletro-química de alta temperatura de areia com carbono. O SiC possui muitas propriedades, como: baixa densidade, alta força, baixa expansão térmica, alta dureza, excelente resistência à choque térmico, é extremamente inerte e possui alta condução térmica, possuindo uma constante dielétrica alta ( $\epsilon > 40$ ). Ele possui uma vasta aplicação, porém o uso específico dele neste experimento é como trocador de calor.

Este incrível material foi descoberto pelo americano Edward Goodrich Acheson em 1891, o então chamado “Carborundum”. Acheson descobriu-o quando fez a fusão de carbono com argila, gerando cristais verde escuro e ao analisar os cristais percebeu que neste novo material era extremamente abrasivo e resistente, podendo ser um importante material para a indústria.

### **Materiais e Métodos**

#### Oxidação de NTC

Os nanotubos de carbono de multicamadas usados neste experimento foram obtidos do Instituto de Física da UFMG e foram produzidos via deposição química de vapor, têm diâmetro entre 10 a 30 nm, comprimento de 200 nm e pureza acima de 95%.

Pesou-se 0,25 g de NTC e adicionou-se 5 mL de solução de  $H_2SO_4/HNO_3$  3:1 (v/v). Colocou-se no forno de microondas (Microwave Labstation, modelo Milestone ML 1200 mega; vaso de 100 mL teflon com PEEK; 2,45 GHz) por 10 minutos a 150 W. Resfriaram-se os frascos por 30 minutos em banho de água corrente. Em capela, solubilizou-se o conteúdo dos frascos em água desionizada. Centrifugou-se (Centrífuga Microprocessada - Quimis) a solução a 4000 rpm por 5 minutos, retirou-se a água desionizada e repetiu o processo três vezes. Despejou-se o conteúdo que ficou nos tubos cônicos da centrífuga para um frasco maior. Após sedimentação dos NTC, retirou-se a água em excesso e lavou-se os NTC com acetona. Quando a maior parte da acetona evaporou, colocou-se o frasco na estufa Quimis a 60°C por 24 horas.

Para verificação da oxidação dos NTC é feito um ensaio do Espectro de Infravermelho (Perkim Elmer, modelo Spectrum One) com pastilhas de 1% em massa de amostra e KBr.

#### Preparação da resina epóxi

Mistura-se na proporção de 100:38 o Araldite® (LY5052) com o endurecedor Aradur® (5052CH), respectivamente, obtidos da Huntsman. Essa proporção sendo mássica e a medição sendo feita utilizando uma balança digital com precisão de 2 casas decimais. A mistura é homogenizada em um copo de plástico com o auxílio de um palito de madeira, à mão. Esta mistura é imediatamente despejada nos moldes de teflon ou silicone (já com desmoldante) e estes são colocados no microondas para ser iniciado o processo de cura acelerado.

#### Cura da resina utilizando câmara Deodato

Utilizou-se o molde de teflon para ser feito a cura da resina. Nesta câmara, que se assemelha ao design de um microondas residencial, havia um misturador de módulos ao lado oposto ao de saída das microondas.

Os testes foram efetuados variando o tempo de permanência parcial (10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 2 min), com intervalos de 1 a 3 minutos, e a potência (50 W, 100 W, 300 W).

#### Cura da resina utilizando cavidade em forma de corneta

Esta corneta possui 2,2 m de altura com cavidade interna de encaixe para o ultrassom de 29 cm por 35 cm composta de alumínio. Na parte inferior foi colocado um ultrassom com uma solução de vaselina líquida em seu interior. O molde foi colocado nesta solução, sem submergir na solução. As microondas foram geradas pelo Magnetron acoplado ao sistema.

A princípio foi testado utilizando somente o ultrassom juntamente com a cavidade da corneta como visto na figura 2A. Depois a corneta foi ligeiramente modificada e foi adicionado o misturador de módulos, como visto na figura 2B. Por último foram feitos testes com a placa de carbeto de silício em solução para auxílio na homogeneidade da temperatura do molde, assim evitando os pontos de calor.

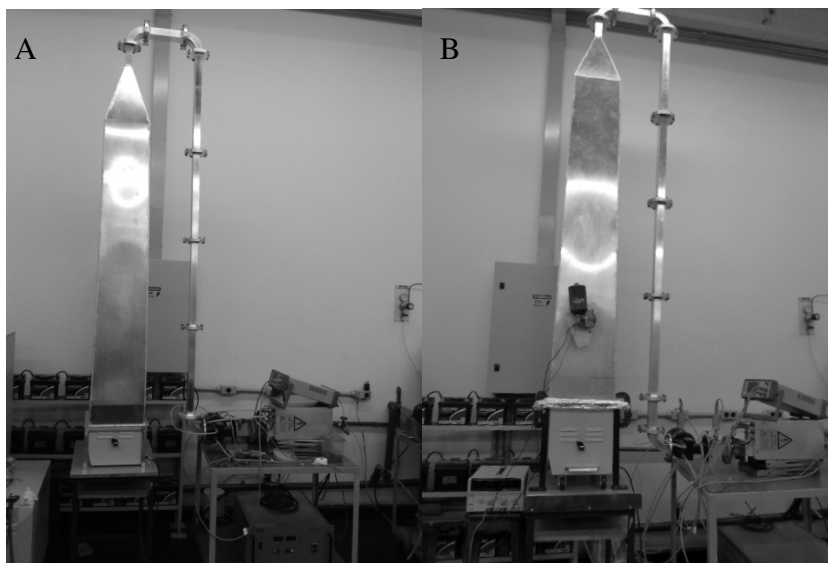


Figura 2 - Corneta tendo como base o ultrassom A: sem misturador de módulo; B: com misturadores de módulo.

Os testes foram feitos variando o tempo de permanência parcial (15 s, 30 s, 45 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min), com intervalos de 1 a 3 minutos, e a potência (50 W, 100 W, 150 W, 200 W e 500 W).

## Resultados e Discussão

### Oxidação de NTC

A metodologia, de oxidação de NTC, descrita é uma modificação da utilizada por Bonalume, 2011. Este é um aprimoramento do método antes empregado. Ao invés da amostra pós-oxidação ser centrifugada ela era filtrada, uma parte considerável de NTC ficava retida no filtro, havia perdas significativas e assim surgindo a necessidade de trocas de vidraria com frequência. Com essa mudança de metodologia melhorou-se o processo como um todo.

O espectro de infravermelho, figura 3, foi obtido da amostra de NTC oxidado. É possível observar a presença da banda correspondente ao grupo hidroxila ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) assim caracterizando a oxidação.

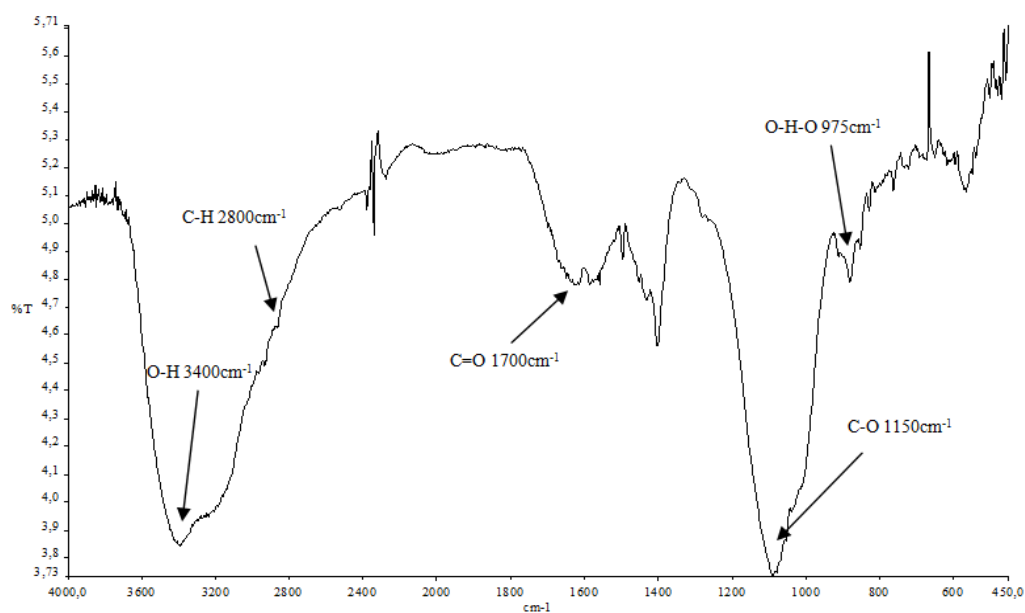


Figura 3 - Espectro IV da amostra de NTC oxidado feito por pastilhas de 1% em massa de amostra e KBr.

#### Cura Acelerada via Microondas

A cura da resina epóxi utilizando a câmara Deodato foi o primeiro método utilizado como teste, e para esta cura acelerada por microondas obteve-se resultados não muito positivos. A dispersão das microondas na câmara Deodato não era homogênea, logo apareciam pontos de calor (como pode ser observado através da figura 4), prejudicando a homogeneidade da cura da amostra e criando trincas. Mesmo variando o tempo de permanência e a potência não obteve-se nenhuma cura “ótima” utilizando esta cavidade.



Figura 4 - Molde de teflon com resina epóxi após permanência de 2 minutos na câmara Deodato a 300 W.

Como segunda experiência foi desenvolvida uma cavidade em forma de corneta, adequada ao projeto. Esta era promissora em ter uma homogeneidade maior. Porém ela não apresentou uma homogeneidade a altura do esperado. Ao menos as bolhas que eram formadas anteriormente melhoraram com o emprego do ultrassom juntamente com as microondas, ao menos quando a resina passa por um super aquecimento ( $T \geq 120^{\circ}\text{C}$ ).

Para melhorar a homogeneidade, utilizou-se dois misturadores de módulo. Porém, ainda não foi suficiente. Com potências relativamente baixas (50 W, 100 W e 150 W) começava curando lentamente (primeiros 2-3 minutos) mas depois a resina “queimava”, quando aplicado

potências mais altas apresentava pontos de calor mesmo após variando o tempo, como pode-se observar na figura 5.



Figura 5 - Cura da resina epóxi na cavidade de corneta com misturador de módulo após primeiro 1 minuto a 500 W.

A solução encontrada foi através da colocação de uma placa de carbeto (SiC) embaixo do molde de teflon. Com essa placa obteve-se ótimos resultados, mesmo utilizando potências mais altas, como 500 W, a cura da resina foi lenta e adequada. Na figura 6 a resina foi submetida as mesmas condições do molde da figura 3 e não “queimou” e nem curou de imediato, ela aqueceu, atingindo  $\approx 50^{\circ}\text{C}$  assim ficando igualmente com a mesma coloração após este tempo.



Figura 6 - Cura de resina epóxi na cavidade de corneta com misturador de módulo e carbeto de silício após primeiro 1 minuto a 500 W.

Quando colocada novamente ocorria um leve começo de ponto de calor em uma das extremidades, essa variava sendo a do fundo ou a da frente mas normalmente no corpo de prova esquerdo, vista superior. Logo, mesmo utilizando o SiC não obtinha-se uma homogeneidade perfeita. Portanto surge a ideia de rotacionar o molde após a primeira parada, assim, com esta simples modificação obteve-se o tempo ótimo de absorção de microondas e de descanso do molde antes da abertura da “gaveta” de ultrassom.

Foi feito uma quintuplicata (sendo que cada teste resulta em dois corpos de prova) utilizando:

- Placa de carbeto de silício;
- Misturador de módulos (dois) - 5,0 V -;
- Ultrassom;
- Magnetron emitindo 500 W efetivos;
- Primeiro tempo de absorção de 2 minutos contínuos;
- Descanso de 3 minutos antes da abertura da “gaveta”;

- Rotacionamento do molde;
- Segundo tempo de absorção de 2 minutos contínuos;
- Descanço de 3 minutos antes da abertura da “gaveta”;
- Cura completa.

Na figura 7 mostra um molde de teflon utilizando o processo de cura explicado anteriormente. Observa-se que não houveram pontos de calor.



Figura 7 - Uma das quintuplicatas, foto tirada após todas as etapas descritas.

A cura da resina é determinada qualitativamente, a olho nu, comparando a coloração ideal obtida através de uma cura da resina convencional (por estufa), além disso utiliza-se do teste de toque para ver se o aspecto visual condiz com o físico. E assim é determinado se a resina está curada.

## Conclusões

A confirmação do método empregado foi dada pela curva do espectro de infravermelho, figura 3, indicando a hidroxila presente na amostra de NTC oxidado em laboratório. Essa oxidação foi feita por um processo mais rápido, 10 minutos em comparação com 18 horas do processo de acidulação.

A cura da resina epóxi foi acelerada via microondas com êxito. Diminuindo seu tempo de cura de 24 horas para 10 minutos, do processo total, sendo que somente 4 minutos foram sob absorção de microondas. A resina conseguiu ser curada uniformemente utilizando: a cavidade de corneta (utilizando o Magnetron com 500 W efetivos), misturador de módulo, ultrassom e placa de carbeto de silício.

As microondas proporcionaram boas mudanças na metodologia dessas duas técnicas, para oxidação de NTC e para cura da resina epóxi, por conta de sua rapidez. A redução de tempo utilizado em ambas as técnicas foi reduzido de horas para minutos, fazendo com que o microondas passe a tornar-se essencial no emprego de ambas as técnicas tornando-as mais economicamente viáveis pela grande redução do tempo.



## Referências Bibliográficas

- Abdalla, M.; Dean, D.; Robinson, P.; Nyairo, E. (2008) Cure behavior of epoxy/MWCNT nanocomposites: The effect of nanotube surface modification. *Polymer*, **49**, 3310-3317.
- Accuratus. *Silicon Carbide, SiC Material Properties*. Disponível em: <<http://accuratus.com/silicar.html>>. Acesso em: 06/11/2012.
- 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**, 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, *16<sup>th</sup> International Conference on Composite Structures*, Porto.
- Hollaway, L. (Ed.) (1994) *Handbook of polymer composites for engineers*. Cambridge, Woodhead.
- Huntsman. *Advanced Materials: Araldite<sup>®</sup> LY 5052 / Aradur<sup>®</sup> 5052\**. Disponível em: <<http://www.huntsman.com/corporate/a/Products>>. Acesso em: 13/11/2012.
- 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.
- Lindstrom, P. (2001) *Microwave Assisted Organic Synthesis – a Review*. 3<sup>a</sup> ed. Estados Unidos: Tetrahedron.
- Liu, J.; Zubiri, M. R.; Vigolo, B.; Dossot, M.; Fort, Y.; Ehrhardt, J. J.; McRae, E. (2006) Efficient Microwave-Assisted Radical Functionalization of Single-wall Carbon Nanotubes. *Carbon*, **45**, 885-891.
- Mehl, H. (2011) *Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: Síntese e Caracterização*. 123p. Trabalho de Mestrado – UFPR, Curitiba.
- POZAR, D.M. (2005) *Microwave Engineering*. 3. ed. Massachusetts: John Wiley & Sons Inc.
- Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. (1998) *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London.
- Simões, J.A.M.. *Resina Epox*. s.l.p: DATEE, [s.d.]. pt. II.
- Smit, J. (1988) *Microondas*. 2. ed. São Paulo, Livros Érica Editora.
- Souza Filho, A.G.; Fagan, S.B. (2007) Funcionalização de Nanotubos de Carbono. *Química Nova*, **30**.
- Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. (2010) Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, **35**, 357-401.
- Takara, J.A.; Nascimento, R.B. (2008) *Selagem de trincas em asfalto com o uso de resina epóxi e cura incentivada por microondas*. 94 p. Trabalho de Graduação - IMT, São Caetano do Sul.
- Wiebeck, H.; Harada, J. (2005) *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber Editora.