

Nanotubos de carbono têm sido utilizados em nanocompósitos com matrizes poliméricas por possuírem elevadas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. No entanto, para agirem eficientemente como reforço em nanocompósitos é necessário que tenham interação com a matriz e boa dispersão e distribuição. Devido à tendência à aglomeração e à fraca interação com a matriz, os nanotubos de carbono geralmente são submetidos à funcionalização, sendo o método de funcionalização por plasma uma alternativa rápida e livre de solventes. Este trabalho teve como proposta funcionalizar nanotubos de carbono por plasma radio frequência com mistura de gases em diferentes potências e analisar a influência da adição destas nanopartículas em nanocompósitos de matriz

epóxi. Os nanocompósitos foram submetidos à caracterização morfológica, térmica e mecânica. A análise dos resultados indica que o plasma é uma ferramenta eficiente para funcionalizar nanotubos de carbono e que em potências maiores o grau de inserção de grupos funcionais oxigenados é maior. Além disso, observa-se que o percentual atômico de oxigênio inserido na superfície dos nanotubos de carbono não é tão relevante para melhorar o desempenho de nanocompósitos com matriz epóxi, mas sim a presença de nitrogênio, que mesmo em baixa quantidade melhorou a adesão e as propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito.

Orientadora: Daniela Becker

Coorientador: Luis Cesar Fontana

Joinville, 2017

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
POR PLASMA RÁDIO FREQUÊNCIA E SUA INFLUÊNCIA
EM NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI**

TERESA TROMM STEFFEN

JOINVILLE, 2017

TERESA TROMM STEFFEN

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO POR PLASMA RADIO
FREQUÊNCIA E SUA INFLUÊNCIA EM NANOCOMPÓSITOS DE EPÓXI**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Daniela Becker

Coorientador: Luis César Fontana

JOINVILLE

2017

S813f Steffen, Teresa Tromm

Funcionalização de nanotubos de carbono por plasma rádio frequênciа e sua influênciа em
nanocompósitos de epóxi/Teresa Tromm Steffen. – 2017.

104 p. : il. ; 30 cm

Orientadora: Daniela Becker

Coorientador: Luis César Fontana

Bibliografia: 87-98 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Joinville, 2017.

1. Polímeros. 2. Nanotubos de carbono. 3. Plasma (Gases ionizados). 4. Nanocompósitos (Materiais).
I. Becker, Daniela. II. Fontana, Luis César. III. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.192 - 23. ed.

**Funcionalização de Nanotubos de Carbono por Plasma Radio Frequênci e sua
Influência em Nanocompósitos de Epóxi**

por

Teresa Tromm Steffen

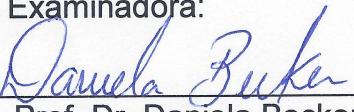
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

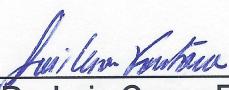
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

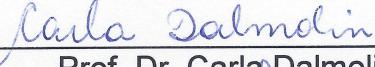
Área de concentração em “Polímeros”
e aprovada em sua forma final pelo

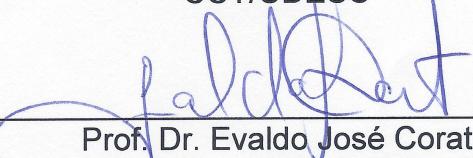
CURSO DE MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Daniela Becker
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)


Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
CCT/UDESC (Co-orientador)


Prof. Dr. Carla Dalmolin
CCT/UDESC


Prof. Dr. Evaldo José Corat
INPE - São José dos Campos

Joinville, SC, 17 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e pelos dons.

Ao meu marido Douglas, pela paciência e apoio, e por querer construir o futuro comigo.

Aos meus pais Valdir e Eloísa, pelo incentivo e orações sempre.

À professora orientadora Daniela Becker, por toda ajuda, explicações, incentivo, paciência e amizade, e, principalmente, por ser inspiração e modelo de professora que quero ser.

Ao professor coorientador Luis César Fontana, por me ensinar a pensar diferente e mostrar que até uma lâmpada de Fusca pode ser transformada em um reator de plasma.

Ao bolsista Alex Ludero, pela ajuda na montagem e realização dos experimentos.

Aos professores Evaldo José Corat (INPE), Janaina Lisi Leite Howarth (UNISOCIESC), Odinei Hess Gonçalves (UTFPR) e Peter Hammer (UNESP), pela colaboração nas caracterizações.

À UDESC, pelo estudo público, gratuito e de qualidade.

Ao CNPq, pela disponibilização de recursos através do projeto Universal/445242/2014-0.

À CAPES, pelo suporte através da bolsa de estudos.

RESUMO

Nanotubos de carbono (NTCs) têm sido utilizados em nanocompósitos com matrizes poliméricas por possuírem elevadas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. No entanto, para agirem eficientemente como reforço em nanocompósitos é necessário que tenham interação com a matriz e boa dispersão e distribuição. Devido às forças intrínsecas de Van der Waals os NTCs tendem à aglomeração, e sua superfície quimicamente inerte consequentemente leva a uma fraca interação com a matriz. Por isso, geralmente são submetidos à funcionalização que aumenta a energia de superfície e melhora a interação e miscibilidade com a matriz. O método de funcionalização por plasma é uma alternativa rápida e de condições relativamente moderadas que possibilita uma ampla variedade de modificações químicas nas nanopartículas, além de ser um processo livre de solventes e contaminantes e possível de ser reproduzido em grande escala. Este trabalho teve como proposta funcionalizar nanotubos de carbono por plasma radio frequência com mistura de gases em diferentes potências e analisar a influência da adição destas nanopartículas em nanocompósitos de matriz epóxi. A caracterização dos NTCs foi feita através de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS) e Termogravimetria. A análise dos resultados obtidos através destas técnicas indicou que os nanotubos de carbono foram realmente funcionalizados por plasma e que a potência de 40 W é a que mais propicia a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio. Quanto aos nanocompósitos, sintetizados por polimerização *in situ* e sem utilização de solvente, estes foram submetidos à Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para avaliação de morfologia e à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria e Nanoindentação para análise de propriedades térmicas e mecânicas. A caracterização morfológica apontou melhora na dispersão e distribuição dos NTCs na matriz para as amostras de nanocompósitos cujas nanopartículas foram funcionalizadas por plasma, sendo que esta configuração foi melhor para as amostras cujos NTCs foram tratados em presença de gás nitrogênio. A análise das propriedades térmicas indicou redução da estabilidade térmica e queda na temperatura de transição vítreia em relação à matriz pura, devido à presença dos NTCs que reduziram a densidade de ligações cruzadas do epóxi e aumentaram a mobilidade das cadeias poliméricas. No entanto, a amostra de nanocompósito contendo NTCs tratados no plasma à 20 W e em atmosfera de argônio, oxigênio e nitrogênio apresentou aumento de estabilidade térmica e de temperatura de transição vítreia em relação ao nanocompósito com NTCs pristine. Esta amostra foi também a que apresentou maior aumento do módulo de elasticidade (22%) em relação ao epóxi puro e a única para a qual houve incremento da nanodureza. A interação entre as fases foi melhor para as amostras em que nitrogênio foi incorporado à superfície dos NTCs, sendo que o percentual atômico de somente 0,1% deste elemento foi suficiente para incrementar a adesão dos NTCs com epóxi e resultar em melhores propriedades mecânicas. Deste modo, conclui-se que o plasma é uma ferramenta eficiente para funcionalizar NTCs e que em potências maiores o grau de inserção de grupos funcionais oxigenados é maior. Além disso, observa-se que o percentual atômico de oxigênio não é tão relevante para melhorar o desempenho de nanocompósitos com matriz epóxi, mas sim a presença de nitrogênio, que mesmo em baixa quantidade melhorou a adesão e as propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono. Funcionalização. Plasma. Nanocompósitos.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have been used in polymeric nanocomposites due to their high thermal, mechanical and electrical properties. However, to reinforce efficiently nanocomposites it is necessary phase interaction and good dispersion and distribution. The CNTs Van der Waals intrinsic forces lead to agglomerates, and their chemically inert surface results in poor phase interaction. Therefore, carbon nanotubes are functionalized to increase surface energy and improve interaction and matrix miscibility. Plasma functionalization is a fast, free of solvents and a large-scale reproducible alternative, with relatively moderate conditions that allows a wide variety of chemical modifications. The aim of this work is functionalize carbon nanotubes by radio frequency plasma with gas moisture in different powers and analyze the influence in add these nanoparticles in epoxy nanocomposites. Carbon nanotubes was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Thermogravimetry. Results showed that plasma treatment functionalized CNTs and that 40 W promotes most oxygenated groups insertion. Nanocomposites, free of solvents and in situ polymerized, were characterized by Optical Microscopy, Transmission Electron Microscopy (TEM), Differential Exploratory Calorimetry (DSC), Thermogravimetry and Nanoindentation. Nanocomposites with CNTs treated in plasma, especially in nitrogen gas presence, showed an improvement in dispersion and distribution. Thermal analysis showed a decrease in thermal stability and glass transition temperature comparing to pure matrix, due to CNTs presence that decrease the cross-link density and increase the polymer-chains mobility. However, nanocomposites containing CNTs treated in plasma at 20 W and in argon, oxygen and nitrogen atmosphere showed an increase in thermal stability and glass transition temperature comparing to CNTs-pristine nanocomposite. Comparing to pure epoxy, this sample had also the greatest increase in elasticity modulus (22%) and is the only one with increase in nanohardness. Phase interaction was better for samples with nitrogen attached at CNTs surfaces, as only 0.1% in atomic percentage was enough to improve phase interaction and mechanical properties. Thus, plasma was considered an efficient tool to functionalize CNTs for which the higher the power the higher the degree of oxygenated groups inserted. In addition, oxygen atomic percentage was not so relevant to improve epoxy nanocomposites performance. Rather, nitrogen even in low quantity improved adhesion and thermal and mechanical properties of nanocomposite.

Keywords: Carbon nanotubes. Functionalization. Plasma. Nanocomposites.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Relação entre número de partículas (n), diâmetro das partículas (d), distância interpartícula (2c) e área interfacial total, a qual depende da área superficial (A) da partícula	24
Figura 2 - Tipos e geometrias de nanopartículas	25
Figura 3 - Representação esquemática da formação de a) um NTCPS e b) um NTCPM	25
Figura 4 - Estados de dispersão e distribuição de nanopartículas em uma matriz	26
Figura 5 - Distância interpartícula para partículas esféricas idealmente dispersas	27
Figura 6 - Representação esquemática do reator e dos tipos de plasma presentes	33
Figura 7 - Processos de funcionalização por ataque químico e revestimento em NTCs.....	34
Figura 8 - Espectro Raman típico para NTCPMs.....	35
Figura 9 - Estrutura química da resina epóxi à base de Novolac	43
Figura 10 - Representação do reator de plasma RF.....	44
Figura 11 - Espectroscopia ótica para o tratamento no plasma à 20 W na presença a) de argônio e oxigênio e b) de argônio, oxigênio e nitrogênio.	52
Figura 12 - Espectroscopia ótica para o tratamento no plasma à 40 W na presença a) de argônio e oxigênio e b) de argônio, oxigênio e nitrogênio.	53
Figura 13 - Espectro FTIR para amostras de NTCs pristine e tratadas em atmosfera de a) argônio e oxigênio e b) argônio, oxigênio e nitrogênio.....	55
Figura 14 - Espectroscopia Raman para os NTCs pristine e tratados no plasma	57
Figura 15 - Imagens de baixa resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N ₂ /40, e) NTC/N ₂ /20.....	58
Figura 16 - Imagens de baixa resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N ₂ /40, e) NTC/N ₂ /20. As setas pretas indicam as pontas de NTCPMs fechadas e as setas brancas as pontas de NTCPMs abertas	59
Figura 17 - Imagens de alta resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N ₂ /40, e) NTC/N ₂ /20.....	60
Figura 18 - Espectro XPS de varredura exploratória para a amostra NTC/Pristine	61
Figura 19 - Espectros XPS de varredura exploratório para as amostras NTC/40 e NTC/20 ...	62
Figura 20 - Espectros XPS de varredura exploratória para as amostras NTC/N ₂ /40 e NTC/N ₂ /20.....	63
Figura 21 - Espectros de alta resolução do carbono para amostras NTC/pristine e NTC/40 ...	66
Figura 22 - Espectros de alta resolução do oxigênio para amostras NTC/pristine e NTC/40 ..	67
Figura 23 - Espectro de alta resolução do nitrogênio da amostra NTC/N ₂ /20	68
Figura 24 - Curvas termogravimétricas para os NTCs pristine e tratados por plasma.....	70
Figura 25 - Imagens do microscópio ótico para os nanocompósitos a) EP/NTC/Pristine, b) EP/NTC/40, c) EP/NTC/20, d) EP/NTC/N ₂ /40, e) EP/NTC/N ₂ /20. Barras indicam 100µm...	73
Figura 26 - Imagens do MET para os nanocompósitos a) EP/NTC/Pristine, b) EP/NTC/40, c) EP/NTC/20, d) EP/NTC/N ₂ /40, e) EP/NTC/N ₂ /20	74
Figura 27 - Curvas termogravimétricas para o epóxi e os nanocompósitos	77
Figura 28 - Curvas de módulo de elasticidade <i>versus</i> profundidade de penetração indicando os pontos da curva que compõem a região assintótica.....	79
Figura 29 - Gráfico do módulo de elasticidade do epóxi e dos nanocompósitos	80
Figura 30 - Gráfico de nanodureza do epóxi e dos nanocompósitos com NTCPMs.....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Colisões elástica e inelástica, suas reações e efeitos	30
Tabela 2 - Principais processos de colisão que ocorrem no plasma	31
Tabela 3 - Intervalo de frequências para diferentes tipos de plasma.....	32
Tabela 4 - Amostras de nanotubos de carbono.....	45
Tabela 5 - Amostras de nanocompósitos com matriz epóxi.....	46
Tabela 6 - Razão I_D/I_G para as amostras de nanotubos de carbono analisadas por espectroscopia Raman	57
Tabela 7 - Composição das amostras de NTCs pristine e funcionalizadas (CCa = CCaromático)	65
Tabela 8 - Comparação dos resultados de Raman e XPS	69
Tabela 9 - Temperaturas de degradação do esqueleto grafítico dos NTCPMs pristine e tratados por plasma	71
Tabela 10 - Temperaturas de transição vítreia para o epóxi e os nanocompósitos.....	75
Tabela 11 - Temperaturas de degradação para o epóxi e para os nanocompósitos	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Corrente Alternada
CCP	<i>Capacitively Coupled Plasma</i>
DC	Corrente Contínua
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
NTCs	Nanotubos de Carbono
NTCPMs	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPSs	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
RF	Radio Frequênciā
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 OBJETIVO GERAL	21
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
3.1 NANOCOMPÓSITOS.....	23
3.2 FUNCIONALIZAÇÃO	28
3.2.1 Plasma	29
3.2.2 Funcionalização de NTCs por plasma.....	34
3.2.3 Efeitos da funcionalização dos nanotubos de carbono.....	35
3.2.4 Efeitos da adição de nanotubos de carbono funcionalizados em nanocompósitos	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAIS.....	43
4.2 MÉTODOS	44
4.2.1 Funcionalização dos NTCPMs	44
4.2.2 Produção dos nanocompósitos	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA	46
4.1.1 Espectroscopia Ótica.....	46
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	46
4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	46
4.4.2 Espectroscopia Raman.....	47
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	47
4.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS)	47
4.4.5 Termogravimetria (TG).....	48
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	48

4.5.1 Microscopia Ótica	48
4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	48
4.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.5.4 Termogravimetria (TG)	49
4.5.5 Nanoindentação.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA POR ESPECTROSCOPIA ÓTICA	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS	54
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.....	54
5.2.2 Espectroscopia Raman	56
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	58
5.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS).....	60
5.2.5 Termogravimetria (TG)	69
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	72
5.3.1 Caracterização Morfológica	72
5.3.2 Propriedades Térmicas	75
5.3.3 Propriedades Mecânicas	79
6 CONCLUSÕES	83
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICES.....	99

1 INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos em 1991 por Iijima (IIJIMA, 1991) e desde lá têm sido alvo de pesquisas devido ao fato de possuírem propriedades mecânicas, elétricas e térmicas destacáveis. Essas propriedades fazem dos NTCs um material com potencial para utilização como reforço em nanocompósitos de diferentes matrizes poliméricas. Entretanto, para fornecer um reforço eficiente, é necessário que as nanopartículas tenham características como elevada razão de aspecto, alinhamento, boa dispersão na matriz e boa transferência interfacial de tensões (COLEMAN et al., 2006).

Embora os NTCs possuam elevada razão de aspecto, tal propriedade também resulta em formação de aglomerados, devido às forças intrínsecas de Van der Waals, provocando má dispersão na matriz (LI et al., 2013), a qual resulta em empobrecimento das propriedades finais do nanocompósito (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003). Além disso, a característica quimicamente inerte dos NTCs dificulta a boa adesão com a matriz e, por conseguinte, uma boa transferência de tensões (LI et al., 2013). A dispersão e interação dos nanotubos de carbono com a matriz passam, então, a ser desafios em nanocompósitos, os quais podem ser superados, por exemplo, através da funcionalização química ou física das partículas (LOOS; NAHORNY; FONTANA, 2013).

Através da funcionalização, os nanotubos de carbono podem aumentar sua energia de superfície, o que pode causar a melhora de sua interação interfacial com a matriz polimérica, bem como sua estabilidade de dispersão e miscibilidade com a matriz (KIM et al., 2012). Para avaliar estes aspectos, nesta pesquisa a matriz polimérica utilizada para dispersar os nanotubos de carbono será de epóxi, um polímero termofixo bastante utilizado no mundo polimérico atual (PEPONI et al., 2014) e que pode ser aplicado em diversos setores industriais, desde o setor esportivo até indústrias de eletrônicos, automobilística e aeronáutica (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). De fato, diversas pesquisas com nanocompósitos de epóxi e NTCs reportaram que a incorporação destas nanopartículas na matriz melhora as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do material, o que permite sua utilização como material de alto desempenho nas diversas aplicações industriais já citadas (ALAM; WAN; MCNALLY, 2016).

A funcionalização química das nanopartículas consiste em inserir grupos funcionais, como carboxilas e hidroxilas, nas paredes ou pontas dos nanotubos de carbono, sendo que estes grupos funcionais permanecem ligados aos NTCs através de ligações covalentes. A funcionalização pode ser feita através do plasma, pois durante a descarga cria-se um ambiente muito reativo, com moléculas excitadas de gás e radicais, os quais atacam as ligações C=C e

criam defeitos, ou seja, sítios reativos, nos quais os grupos funcionais podem ser ligados (KIM et al., 2012).

A funcionalização por plasma, diferente de outros métodos de funcionalização química, possui as vantagens de ser um processo rápido, livre de contaminantes e livre de solventes, além de ter condições de trabalho relativamente moderadas e, ainda assim, permitir uma ampla variedade de modificações químicas (LOOS; NAHORNY; FONTANA, 2013). Contudo, é preciso controlar os parâmetros da descarga, tais como pressão, potência e tempo, de modo a não provocar quebra nem danos à estrutura dos NTCs (FELTEN et al., 2005). Outro parâmetro importante na funcionalização de nanopartículas é o tipo e a variação de gases utilizados no tratamento por plasma, no entanto poucos estudos são apresentados na literatura sobre a influência da mistura de gases na funcionalização dos NTCs e o resultado da utilização destes em nanocompósitos. Além disso, é também possível observar que estudos que relacionam o controle dos parâmetros do processo de plasma com as propriedades dos nanotubos e com a influência nas propriedades finais dos nanocompósitos poliméricos são pouco explorados na literatura (LOOS; NAHORNY; FONTANA, 2013).

Diante disso, este trabalho teve como proposta funcionalizar nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) através de plasma gerado por descarga de rádio frequência (RF), com diferentes misturas de gases e potências. Depois de funcionalizados e caracterizados, os NTCPMs foram misturados com epóxi formando um nanocompósito, do qual foram analisadas a morfologia e as propriedades térmicas e mecânicas. Assim, a pretensão foi verificar a influência dos gases e das potências na funcionalização dos NTCs por plasma e a influência da adição dos NTCs funcionalizados nas propriedades finais do nanocompósito de matriz epoxídica.

O presente trabalho está dividido em sete capítulos. No capítulo 2 são apresentados o objetivo geral e os específicos. No capítulo 3 consta a fundamentação teórica acerca de nanocompósitos, funcionalização de nanopartículas por plasma e demais aspectos relevantes para a discussão do trabalho. No capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados na realização do trabalho, bem como as técnicas de caracterização empregadas. No capítulo 5 discutem-se os resultados sobre a funcionalização dos NTCs e as propriedades dos nanocompósitos obtidos. No capítulo 6 apresentam-se as conclusões obtidas e o capítulo 7 contém sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da mistura de gases e da potência na funcionalização de NTCPMs tratados por plasma RF e a influência da adição destas nanopartículas nas propriedades de nanocompósitos de matriz epóxi.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da potência aplicada no plasma no grau de funcionalização e na integridade dos nanotubos de carbono tratados;
- Analisar a influência dos gases utilizados no plasma no grau de funcionalização dos nanotubos de carbono e no tipo de grupos funcionais inseridos em sua superfície;
- Estudar o efeito da funcionalização dos NTCs na dispersão destas nanopartículas em matriz epóxi através de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia ótica;
- Avaliar a influência da adição de NTCPMs funcionalizados por plasma nas propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de matriz epóxi.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

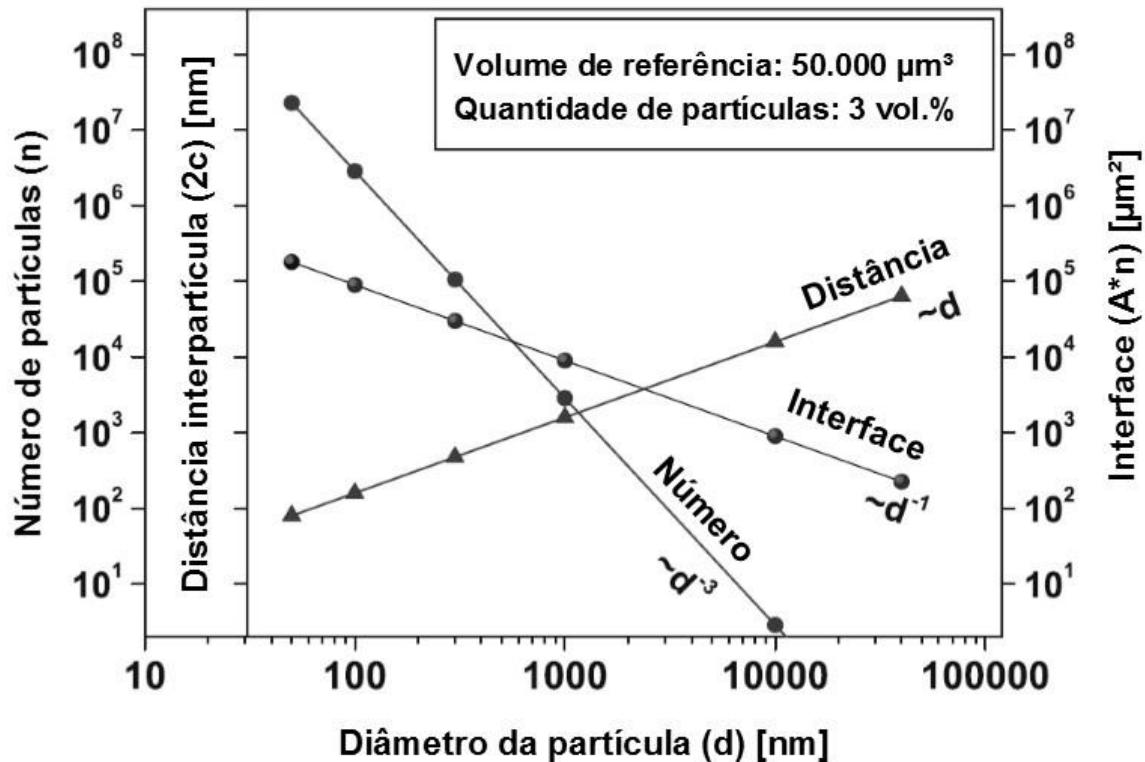
3.1 NANOCOMPÓSITOS

Materiais compósitos podem ser definidos como aqueles constituídos de dois ou mais materiais, intrinsecamente insolúveis, com propriedades distintas e com uma interface que separa a fase matriz da fase dispersa. Os compósitos são produzidos com finalidade de obter um material com propriedades melhores do que aquelas de seus constituintes isolados, de acordo com o princípio da ação combinada entre as fases, ou seja, a sinergia entre elas (BHARGAVA, 2012).

Entretanto, estudos apontam que compósitos com fase dispersa de partículas micrométricas geralmente apresentam resultados inferiores aos mesmos compósitos com fase dispersa de partículas nanométricas. Isto porque, em compósitos de escala micrométrica é comum determinadas propriedades serem alcançadas em detrimento de outras. Tal constatação abriu espaço para o estudo na área de nanocompósitos, os quais diferem dos compósitos por serem constituídos por uma fase dispersa com partículas em escala nanométrica, isto é, com pelo menos uma de suas dimensões em tamanho inferior a 100nm (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

Como consequência da utilização de nanopartículas, a área interfacial, definida como a área de contato entre a fase dispersa e a fase matriz, torna-se muito elevada, visto que a razão entre a área superficial e o volume unitário aumenta drasticamente para partículas de diâmetro inferior a 100nm (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003). Esse aumento de interface pode ser observado na Figura 1, que apresenta aumento aproximado de área interfacial de $1.000 \mu\text{m}^2$ para $100.000 \mu\text{m}^2$, quando ao invés de partículas de $10 \mu\text{m}$ são inseridas partículas de 100 nm, em um compósito com 3% em volume de partículas esféricas homogeneamente distribuídas. O aumento de área é explicado pelo número de partículas nanométricas presentes, que no referido caso chega a ser 10^6 vezes maior que o número de partículas presentes em um compósito com partículas micrométricas (WETZEL et al., 2006). Esta região de interface é de extrema importância em nanocompósitos porque é quimicamente ativa e possui alterações na mobilidade, no grau de cura e na cristalinidade do material, sendo responsável pela definição das novas propriedades do nanocompósito (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

Figura 1 - Relação entre número de partículas (n), diâmetro das partículas (d), distância interpartícula ($2c$) e área interfacial total, a qual depende da área superficial (A) da partícula

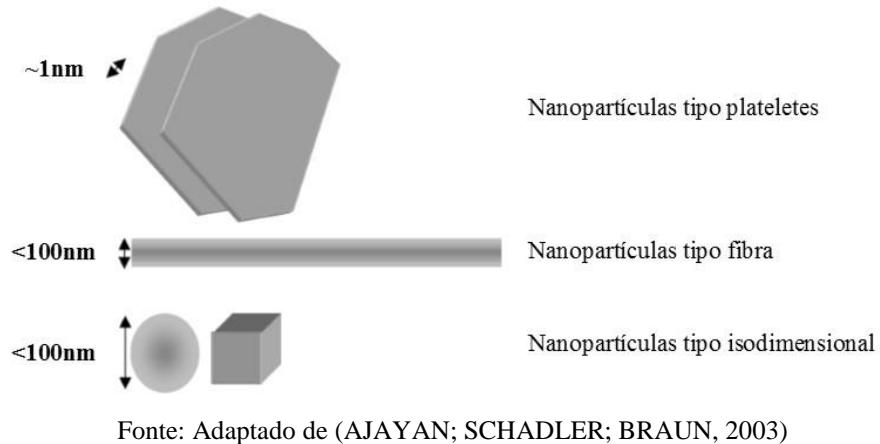


Fonte: Adaptado de (WETZEL et al., 2006)

Os métodos de preparação de nanocompósitos dividem-se em três principais grupos, os quais são: dispersão em solução, dispersão por fusão e dispersão por polimerização *in situ*. Na dispersão em solução, polímero e nanopartícula são solúveis em um solvente comum, o qual permite a mistura e é posteriormente evaporado do sistema. Já o processo de dispersão por fusão envolve a utilização de equipamentos industriais, como a extrusora, que trabalha acima do ponto de fusão do polímero e aplica forças cisalhantes sobre o sistema. No processo de dispersão por polimerização *in situ* as nanopartículas são inseridas numa solução monomérica e quando a solução é submetida à ação de um iniciador ou catalisador, a polimerização ocorre em meio às nanopartículas, promovendo a síntese do nanocompósito (RAY; OKAMOTO, 2003).

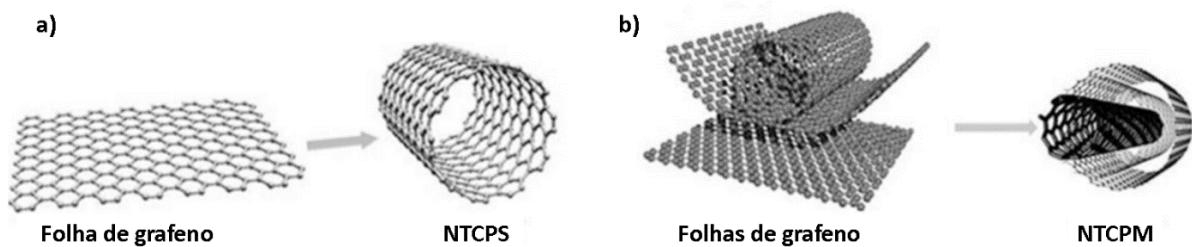
As nanopartículas utilizadas para produzir nanocompósitos podem ser do tipo platelete, fibra ou isodimensional, sendo este tipo subdividido em geometrias do tipo esférica ou cúbica, conforme apresenta a Figura 2 (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

Figura 2 - Tipos e geometrias de nanopartículas



Os nanotubos de carbono são nanopartículas do tipo fibra. NTCs possuem diâmetros da ordem de 1 a 50 nm e comprimentos de muitos micrometros, podendo chegar a centímetros em alguns casos especiais. Nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSSs) são aqueles formados por um único cilindro, quando uma única folha de grafeno é enrolada. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) são formados por dois ou mais cilindros coaxiais, cada um formado pelo enrolar de uma folha de grafeno. Os cilindros são separados por uma distância aproximadamente igual à distância interplanar do grafite (ADVANI, 2007). A Figura 3 apresenta a) um NTCPSS formado a partir de uma folha de grafeno e b) um NTCPM formado a partir de 3 folhas de grafeno (VIDU et al., 2014).

Figura 3 - Representação esquemática da formação de a) um NTCPSS e b) um NTCPM



Fonte: Adaptado de (VIDU et al., 2014)

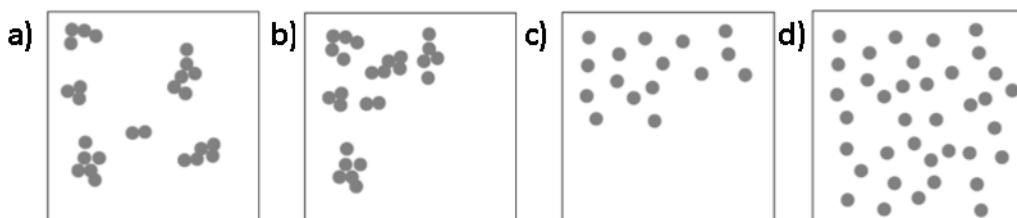
Os nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados como reforço em nanocompósitos devido a seu elevado módulo de Young, elevada resistência mecânica e alta condutividade térmica e elétrica (HUSSAIN et al., 2015). Os nanotubos de paredes múltiplas, os quais serão utilizados neste trabalho, são preferidos em relação aos de parede simples, pois são mais baratos e mais fáceis de dispersar (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). NTCPMs

possuem valor médio de módulo de Young de 1,8 TPa e resistência à tração maior que 100 GPa. Assim, os nanotubos de carbono correspondem, em termos de módulo de elasticidade e resistência à tração, ao material mais forte e rígido conhecido atualmente. Quanto à condutividade térmica, um único NTCPM chega à ordem de 3300 W/(mK), valor duas vezes maior que a condutividade do diamante. Valores elevados são também verificados para a condutividade elétrica, sendo que NTCs podem carregar uma densidade de corrente de 10^9 A/cm², valor de ordem de grandeza 2 ou até 3 vezes maior que a densidade de corrente de metais como o cobre (HUSSAIN et al., 2015). Suas propriedades de reforço e condutividade, além das elevadas razões de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro da nanopartícula) e de preço/desempenho, fizeram dos nanotubos de carbono candidatos promissores para aplicação em nanocompósitos com finalidade industrial (HUSSAIN et al., 2015).

Para que os nanotubos ajam eficientemente como reforço em um nanocompósito há quatro requisitos principais que devem ser atendidos: elevada razão de aspecto, boa dispersão, alinhamento e boa transferência interfacial de tensões. A dispersão pode ser vista como o principal requisito dentre os citados. Ideal é que os nanotubos sejam bem dispersos até um nível em que estejam isolados e totalmente revestidos da matriz polimérica. Esta situação tende a produzir uma melhora na transferência de tensões para a rede dos nanotubos, uma vez que levará a uma distribuição de tensão mais uniforme, minimizando a ocorrência de pontos de concentração de tensões (COLEMAN et al., 2006).

A dispersão deste tipo de nanopartículas em uma matriz pode ser representada pela Figura 4, na qual constam os quatro estados de dispersão e distribuição: a) mal disperso e bem distribuído; b) mal disperso e mal distribuído; c) bem disperso e mal distribuído; d) bem disperso e bem distribuído. A dispersão é dificultada pela formação dos agregados de nanopartículas. Tais agregados surgem, pois entre os nanotubos de carbono há elevadas forças intrínsecas de Van der Waals, favorecidas pela elevada área superficial dos nanotubos (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

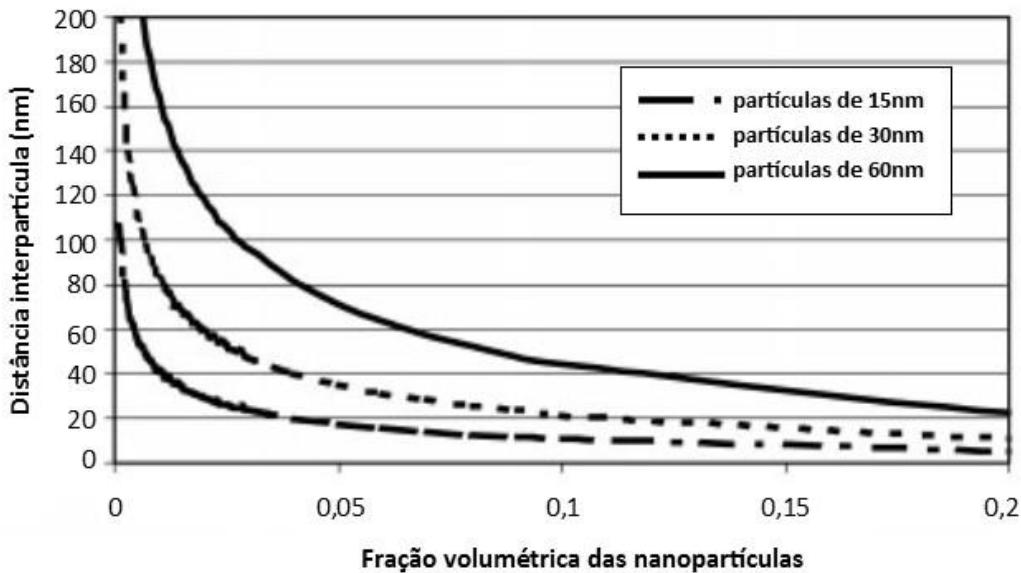
Figura 4 - Estados de dispersão e distribuição de nanopartículas em uma matriz



Fonte: Adaptado de (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003)

Uma das características de nanocompósitos é que mesmo quando as nanopartículas são inseridas na matriz em baixas frações volumétricas, a matriz inteira torna-se essencialmente parte do que se chama de região de interfase. Esta é uma região de sinergia de propriedades, a qual inicia no ponto da nanopartícula em que as propriedades começam a diferir daquelas da nanopartícula pura, e se encerra na matriz, quando as propriedades passam a ser iguais à da matriz pura. Ainda para o caso de nanocompósitos com baixas frações volumétricas de nanopartículas, é possível alcançar distância interpartícula comparável ao tamanho da nanopartícula, conforme Figura 5, permitindo a percolação da interfase. Já quando se promove o aumento da concentração volumétrica das nanopartículas na matriz, diminui-se a distância interpartícula. Isso pode levar à aglomeração, que é tanto provocada pelas elevadas forças de atração de Van der Waals entre nanopartículas (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003) quanto um resultado da necessidade do sistema em diminuir sua energia livre, através da redução de área superficial (ZHANG; PICU; KORATKAR, 2008).

Figura 5 - Distância interpartícula para partículas esféricas idealmente dispersas



Fonte: Adaptado de (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003)

Devido à característica de aglomeração dos nanotubos de carbono, apenas baixas quantidades dessas nanopartículas podem ser bem dispersas em matriz epoxídica. Por isso, a fração de nanotubos de carbono em nanocompósitos geralmente é inferior a 5% em volume. Além de provocar aglomeração, que empobrece as propriedades do nanocompósito, frações volumétricas acima de 5% geram rápido aumento de viscosidade, o que dificulta a processabilidade do material nanocompósito (ADVANI, 2007).

Além dos aglomerados, que desafiam a dispersão, há também dificuldade em alcançar uma boa adesão dos nanotubos de carbono com a matriz do nanocompósito, isto porque essas nanopartículas são quimicamente inertes (LI et al., 2013). Assim o são, pois ao longo de suas paredes, os nanotubos de carbono formam longas ligações termodinamicamente estáveis constituídas por numerosas ligações π - π entre as paredes. Sendo assim, a reatividade das paredes é função da quantidade de sítios atômicos com defeitos. Para nanotubos de carbono sintetizados, sítios defeituosos abrigam cerca de 1 a 3% dos átomos de carbono presentes nas paredes dos nanotubos (HUSSAIN et al., 2015).

Diante disso, técnicas de funcionalização ou modificação de superfície são utilizadas em nanotubos de carbono com finalidade de evitar aglomerados e promover tanto a estabilidade na dispersão quanto a melhora na miscibilidade com a matriz. O aumento da interação dos NTCs com a matriz é alcançado através de ligações químicas ou envolvimento físico/mecânico entre a superfície modificada do nanotubo e a matriz do nanocompósito (KIM et al., 2012).

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO

A modificação de superfície de nanotubos de carbono é classificada em três principais categorias, de acordo com o método empregado para alcançar a funcionalização: mecânica, irradiação e físico-química. Na categoria mecânica, um dos métodos utilizados consiste em submeter os nanotubos ao processo de moagem por bolas, no qual criam-se sítios reativos pelo impacto de alta energia cinética entre as bolas e os NTCs. Da categoria de irradiação fazem parte raios gama, feixe de elétrons e descarga de plasma, cujas espécies excitadas atacam a superfície dos nanotubos criando os sítios reativos (KIM et al., 2012). Já os métodos físico-químicos, que são os mais utilizados, não apenas criam sítios reativos, mas também incorporam grupos funcionais à superfície dos NTCs. Esses métodos classificam-se ainda em funcionalização covalente (química) e funcionalização não covalente (física). A funcionalização covalente envolve ligações químicas entre os NTCs e os grupos funcionais e/ou moléculas modificadas. As modificações de superfície do tipo covalente ocorrem tanto nas paredes quanto nas terminações dos nanotubos de carbono. Já a funcionalização não covalente envolve basicamente interações fracas, tais como ligações de Van der Waals, interações hidrofóbicas e interações π - π , entre os NTCs e moléculas modificadas (KIM et al., 2012).

A funcionalização não covalente tem a vantagem de conservar a estrutura sp^2 e preservar o desempenho eletrônico dos NTCs. De modo geral, neste tipo de funcionalização são utilizadas moléculas de massa molar inferior ao das moléculas da matriz polimérica, as quais alteram as

características de superfície dos nanotubos de carbono através da adsorção ou do “embrulhamento”. Contudo, apesar de não alterar a estrutura dos nanotubos, a interação entre as moléculas e os NTCs é fraca, o que prejudica a transferência de tensões no caso em que os nanotubos são aplicados em uma matriz com finalidade de reforço (KIM et al., 2012).

Por outro lado, a funcionalização covalente por química úmida, como a oxidação e a fluorinação, melhora a eficiência de transferência de carga, mas pode trazer algumas desvantagens, como a abertura da ponta dos nanotubos, a fragmentação das paredes, o aparecimento de defeitos e até mesmo a quebra dos nanotubos de carbono, resultando na degradação de suas propriedades. Além disso, nesses processos é necessário utilizar surfactantes e/ou solventes, os quais impactam o meio ambiente quando descartados (KIM et al., 2012).

Uma alternativa para os métodos convencionais de funcionalização química de NTCs e que tem se mostrado bastante atrativa é o tratamento por plasma. Esta técnica traz as vantagens de ser rápida, livre de solventes e contaminantes, permitir uma grande variedade de modificações químicas, além de ser realizada sob condições relativamente moderadas que podem preservar a integridade dos nanotubos de carbono (LOOS; NAHORNY; FONTANA, 2013).

3.2.1 Plasma

O termo plasma foi utilizado pela primeira vez para definir o quarto estado da matéria por Irving Langmuir, em 1927, que o chamou assim ao fazer analogias com o plasma sanguíneo (HARRY, 2010). O plasma consiste em um gás parcialmente ou totalmente ionizado composto de íons positivos e negativos, elétrons e partículas neutras (CHAPMAN, 1980). Plasmas de laboratório são formados quando um gás é ionizado pelo impacto de elétrons com átomos neutros do gás. Os elétrons são energizados pela aplicação de um campo elétrico no meio gasoso. O campo elétrico pode ser gerado através de uma diferença de potencial entre dois eletrodos ou por indução através de campo magnético variável em alta frequência. O campo elétrico fornece energia diretamente para os elétrons livres do meio gasoso, os quais, após colisões com átomos, liberam mais elétrons livres, mantendo a descarga (BRAITHWAITE, 2000).

No estado de plasma as colisões podem ser do tipo elástica e inelástica. As colisões elásticas têm como característica a redistribuição de momento e a conservação de energia cinética, e embora haja transferência de energia entre as cargas, a soma da energia cinética das

espécies do plasma antes e após a colisão é a mesma (HARRY, 2010). Como os elétrons movem-se em um campo elétrico ou magnético, a colisão elástica geralmente tem o efeito de restringir sua velocidade na direção do campo (CHAPMAN, 1980). Já nas colisões inelásticas o momento é redistribuído, mas não ocorre conservação de energia cinética, pois parte dela é transferida como energia interna do átomo ou molécula, de modo a gerar íons ou átomos com estados excitados. A Tabela 1 resume os efeitos das colisões elástica e inelástica, onde “rápido” indica um elétron quente ou energético, “devagar” indica um elétron frio ou de baixa energia, “A” representa um átomo, “e⁻” um elétron, e os símbolos + e * indicam um íon e um estado excitado, respectivamente (BRAITHWAITE, 2000).

Tabela 1 - Colisões elástica e inelástica, suas reações e efeitos

COLISÃO	REAÇÃO	EFEITO
Elástica	$e_{rápido}^- + A_{devagar} \rightarrow e_{menos rápido}^- + A_{menos devagar}$	Alteração de velocidades
Inelástica	$e_{rápido}^- + A \rightarrow e_{devagar}^- + A^+ + e^-$	Ionização
Inelástica	$e_{rápido}^- + A \rightarrow e_{devagar}^- + A^*$	Excitação

Fonte: Adaptado de (BRAITHWAITE, 2000)

Os quatro processos básicos de colisão inelástica são indispensáveis em uma descarga luminescente. São eles: ionização, recombinação, excitação e relaxação. O processo de ionização mais provável no volume do plasma ocorre por impacto eletrônico, ou seja, envolve a colisão entre um elétron e um átomo, resultando em um íon positivo e dois elétrons. Isto ocorre quando o elétron tem, pelo menos, uma energia mínima necessária, chamada de potencial de ionização, para remover o elétron mais fricamente ligado ao átomo. Os elétrons resultantes, ou seja, os elétrons gerados por ionização, são então acelerados pelo campo elétrico e/ou magnético podendo provocar nova ionização. Deste modo, este processo é fundamental para manter a descarga do plasma. Este é um processo constante durante a descarga, já que continuamente ocorre também a recombinação, na qual os elétrons coalescem com íons positivos de modo a formar novamente um átomo neutro (CHAPMAN, 1980).

A excitação é um processo semelhante à ionização, no entanto a energia envolvida na colisão entre o elétron e o átomo não é suficiente para remover um elétron deste átomo, mas somente alterar seu nível de energia, excitando-o para um nível mais energético. Neste caso, a energia necessária para que o processo ocorra é chamada de potencial de excitação e seu valor energético é subtraído da energia cinética do elétron primário. Um processo subsequente a este

é a relaxação, na qual o átomo excitado retorna ao seu estado fundamental através de uma ou mais transições eletrônicas, emitindo fótons. Da emissão dos fótons, visível a olho nu nas transições de 3.0 e 1.7 eV (elétron-Volt), é que provém a característica luminescente do plasma (CHAPMAN, 1980). Vale lembrar que átomos excitados são mais reativos do que átomos no estado fundamental, contribuindo para aumentar a reatividade química do meio. A Tabela 2 apresenta os principais processos de colisão que ocorrem no plasma e as partículas envolvidas.

Tabela 2 - Principais processos de colisão que ocorrem no plasma

REAÇÃO	PROCESSO	COLISÃO ENTRE
$e^- + A \rightarrow A^+ + e^- + e^-$	Ionização	Elétron e átomo
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e^-$	Ionização	Íon e átomo
$e^- + A^+ + C \rightarrow A + h\nu$	Recombinação	Elétron, íon e um terceiro corpo
$e^- + A \rightarrow A^* + e^-$	Excitação	Elétron e átomo
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^*$	Excitação	Íon e átomo
$A^* \rightarrow A + h\nu$ (fóton)	Relaxação	Transição eletrônica

Fonte: Adaptado de (BRAITHWAITE, 2000)

Para uma dada temperatura, a pressão define a densidade de partículas do gás e consequentemente a probabilidade de colisões mútuas. Assim, quanto maior a pressão, maior será a probabilidade de colisão e de as partículas alcançarem um estado de equilíbrio de energia. No estado de equilíbrio térmico, todas as partículas obedecem à função distribuição de velocidade de Boltzmann, inclusive as partículas neutras do gás. O núcleo das estrelas e o centro dos relâmpagos são exemplos de plasmas quentes (plasmas com grau de ionização próximo a 100%) no equilíbrio térmico (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010). Para plasmas no equilíbrio térmico, tanto a temperatura de elétrons quanto de partículas pesadas tem valores em torno de 0,1 e 2 eV e a densidade de plasma n (definida como a densidade de íons n_i e elétrons n_e , que são em média iguais e bem menores que a densidade de partículas neutras) fica entre 10^{14} e 10^{19} cm⁻³ (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). Entretanto, para muitas aplicações industriais em que se utiliza o plasma há limitação de temperatura máxima. É o caso do revestimento de substratos, por exemplo, onde o plasma deve interagir sem danificar o material do substrato. Para estas situações, utiliza-se o plasma frio, gerado sob baixa pressão. Em baixa pressão a frequência de colisão é baixa e uma vez que o elétron possui massa $1,8 \times 10^{-3}$ vezes menor que a do próton, ele sofre maior trabalho do campo elétrico, adquirindo mais energia e maior

temperatura. Essa situação em que elétrons possuem temperatura muito maior que as outras partículas, caracteriza o plasma fora do equilíbrio térmico (BÁRDOS; BARÁNKOVÁ, 2010). Para descargas de baixa pressão, a temperatura dos elétrons varia entre 1 e 10 eV e é muito maior que a dos íons, e a densidade n do plasma tem valores de 10^8 a 10^{13} cm $^{-3}$ (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 2005). De acordo com a frequência de onda fornecida pela fonte, o plasma é classificado em DC (corrente contínua), RF (rádio frequência) e micro-ondas, conforme mostra a Tabela 3 (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011).

Tabela 3 - Intervalo de frequências para diferentes tipos de plasma

TIPO	INTERVALO
DC ou baixa frequência	$f < 1\text{MHz}$
Rádio Frequência (RF)	$1 < f < 500\text{MHz}$
Micro-ondas	$0,5 < f < 10\text{GHz}$

Fonte: Adaptado de (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011)

Quando se utiliza plasma DC para deposição reativa de filmes sobre um substrato, a deposição ocorre também sobre os eletrodos. Conforme a espessura deste filme aumenta, aumenta-se a resistência de transição de cargas e massa e é necessário aumentar a tensão aplicada no plasma para que a resistência seja superada e a transferência de cargas e massa continue. No entanto, quando o filme se torna muito espesso, ocorre imobilização ou colapso da corrente elétrica, levando à ocorrência de um arco elétrico. Por isso, descargas de plasma DC são geralmente utilizadas em casos em que não se deseja a deposição de filmes (FRIEDRICH, 2012).

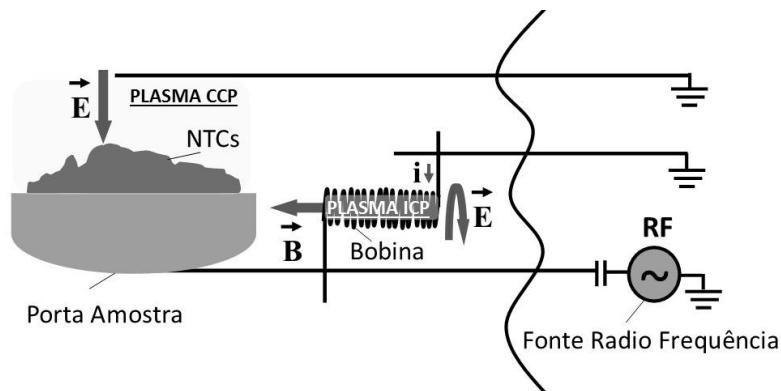
Uma opção para solução deste problema é o uso de descarga de corrente alternada (AC), na qual a carga acumulada no eletrodo durante a primeira metade do ciclo pode ser neutralizada pelo bombardeamento de cargas na segunda metade do ciclo. Contudo, em baixas frequências o processo não se torna eficiente, pois o tempo em que as cargas carregam os eletrodos é muito menor que o período da descarga AC, e assim, a descarga passa a maior parte do tempo desligada (CHAPMAN, 1980).

Deste modo, para alcançar um bombardeamento de cargas quase contínuo é necessário utilizar frequências muito altas (CHAPMAN, 1980). Por isso é que muito se utiliza a descarga de plasma RF, na qual os eletrodos podem ser posicionados tanto fora do reator, evitando preocupação com a deposição de filmes isolantes nos eletrodos, quanto dentro dele, em que a

química do plasma é tão agressiva que pode evitar a deposição nos eletrodos (FRIEDRICH, 2012).

Campos eletromagnéticos de rádio frequência podem ser gerados, dentre outros modos, pela aplicação de uma tensão RF através de eletrodos, ou pela circulação de correntes elétricas oscilando em RF em bobinas imersas no plasma ou separadas dele por uma barreira dielétrica. O primeiro caso trata do plasma capacitivo (CCP – *capacitively coupled plasma*), no qual os eletrodos são ligados a uma fonte de potência geralmente da ordem de 1 kW, na frequência típica de 13,56 MHz, para não interferir nas frequências de telecomunicação. No plasma gerado pela bobina, chamado plasma de indução (ICP – *inductively coupled plasma*), a corrente elétrica que flui pela bobina produz um campo magnético que, variando no tempo, produz um campo elétrico que induz uma corrente no plasma, transferindo energia aos elétrons. Geralmente, a eficiência do plasma ICP é maior que a do plasma CCP, permitindo alcançar uma densidade de plasma de 10^{10} a 10^{12} cm $^{-3}$ para o ICP, em comparação com valores de 10^9 a 10^{10} cm $^{-3}$ geralmente atingidos em CCP (CHABERT; BRAITHWAITE, 2011). A Figura 6 mostra a representação esquemática de um reator com capacidade de produzir tanto CCP quanto ICP. A geração dos campos elétrico e magnético mencionados é regida pela Lei de Ampère-Maxwell, conforme Equação (1).

Figura 6 - Representação esquemática do reator e dos tipos de plasma presentes



Fonte: A Autora (2017)

$$\oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{d\Phi_E}{dt} + \mu_0 i \quad (1)$$

As espécies presentes no plasma possuem energia potencial e cinética muito elevadas em relação à energia de dissociação de ligação química em polímeros, monômeros e substâncias

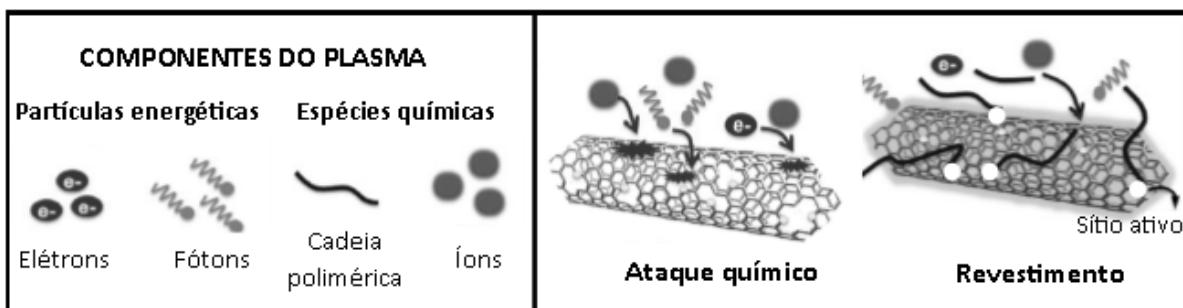
orgânicas. Isto faz do plasma uma ferramenta ideal para ativar moléculas ou para criar sítios reativos na superfície de materiais orgânicos. Assim, esta característica do estado de plasma faz com que ele seja uma ferramenta para funcionalização de partículas (FRIEDRICH, 2012).

3.2.2 Funcionalização de NTCs por plasma

Os mecanismos de funcionalização de nanotubos de carbono por plasma ocorrem pelos processos de ataque químico e/ou revestimento, além de mudanças físicas provocadas pelo bombardeamento iônico e eletrônico e incidência de fótons de alta energia. No ataque químico, os íons, elétrons e/ou fótons bombardeiam os NTCs gerando vacâncias ou sítios reativos, e no processo de revestimento ocorre a deposição química de espécies ativas do plasma, a qual é induzida pelos sítios reativos gerados pelo ataque químico (ÁVILA-ORTA et al., 2013). Estes dois processos são ilustrados na Figura 7. Note-se que, como os processos ocorrem simultaneamente, o revestimento pode retardar o ataque químico e o ataque químico pode remover o revestimento, dependendo dos parâmetros e da química do plasma (ÁVILA-ORTA et al., 2013).

Uma das formas de funcionalizar NTCs por plasma é inserir no reator apenas gases reativos, sendo os mais comuns O₂, N₂, NH₃ e CF₄, que irão fornecer as espécies químicas, ou seja, grupos funcionais como carboxila, hidroxila, amida, amina e fluorina, a serem ligadas covalentemente à superfície das nanopartículas (RUELLE; BITTENCOURT; DUBOIS, 2013). De fato, os resultados da literatura comprovam a eficiência em funcionalizar NTCs por plasma apenas com mistura de gases (CHEN et al., 2009; FELTEN et al., 2005; HUSSAIN et al., 2013; NAIR et al., 2015). Os grupos funcionais ligados covalentemente à superfície dos nanotubos de carbono serão os pontos de ancoragem para ligações químicas e podem aumentar a interação com a matriz polimérica na síntese de nanocompósitos (FRIEDRICH, 2012).

Figura 7 - Processos de funcionalização por ataque químico e revestimento em NTCs



Fonte: Adaptado de (ÁVILA-ORTA et al., 2013)

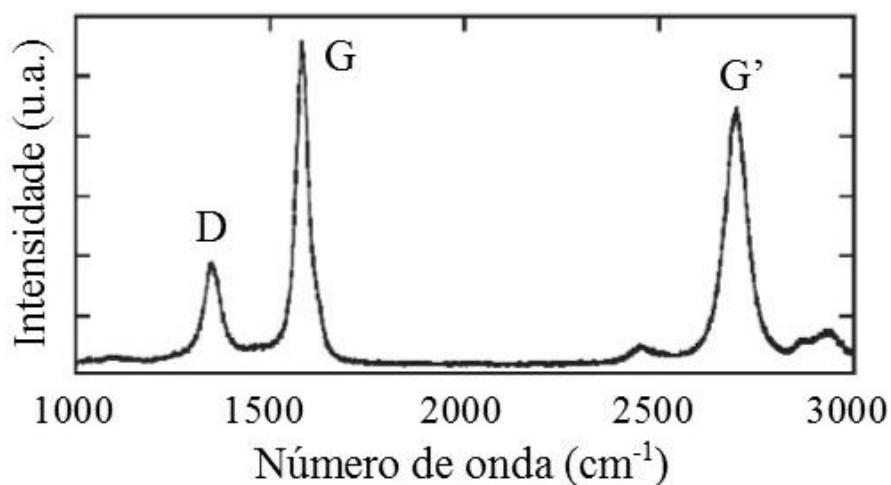
3.2.3 Efeitos da funcionalização dos nanotubos de carbono

Conforme mencionado anteriormente, a funcionalização tem como objetivo inserir grupos funcionais na superfície de nanotubos de carbono, de modo que a dispersão e a adesão interfacial entre os NTCs e a matriz polimérica de um nanocompósito seja melhorada (LI et al., 2013). Diante disso, diversas técnicas são utilizadas para analisar as alterações químicas provocadas nos NTCs através da funcionalização.

A técnica de espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para caracterizar materiais carbonosos (CHAUNCHAIYAKUL et al., 2016), fornecendo informações sobre os tipos de ligações e sobre o grau de desordem da rede cristalina (LOBO et al., 2005). Além disso, a espectroscopia Raman é considerada uma das melhores ferramentas para caracterização de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (BOTTI et al., 2015).

Para materiais grafíticos, o espectro Raman apresenta um conjunto característico de picos, indicados por D, G e G' (ou 2D), devido às vibrações no plano (FERRARI; BASKO, 2013). A Figura 8 apresenta um espectro Raman típico para nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Figura 8 - Espectro Raman típico para NTCPMs



Fonte: Adaptado de (YASHIRO et al., 2016)

A banda D, a cerca de 1350 cm⁻¹, origina-se do modo vibracional hibridizado associado com as bordas do grafeno e indica alguma desordem na estrutura grafítica dos NTCs (HODKIEWICZ, 2010). O pico próximo a 1570 cm⁻¹ é chamado de banda G e é proveniente de átomos de carbono conjugados de hibridização sp² (CHEN et al., 2016). Esta banda pode estar associada também a uma medida do grau metálico do material grafítico (JORIO et al.,

2003; MUNIR et al., 2015). A banda G', que aparece aproximadamente em 2700 cm^{-1} , é também chamada de banda 2D e sua largura está relacionada com a quantidade de paredes dos NTCs, sendo que a banda é tanto mais larga quanto mais paredes tiverem os NTCPMs (HODKIEWICZ, 2010).

A banda D, comumente chamada de banda de defeitos, representa os átomos de carbono hibridizados sp^3 nas paredes dos nanotubos (ALOMAR et al., 2016) e a desordem presente na estrutura dos NTCs (ABRAR et al., 2013), sendo sensitiva também à presença de carbono amorf (MERCIER et al., 2013). A banda D está muito relacionada com a integridade da estrutura grafítica, sendo que alterações na estrutura, como aumento de sítios defeituosos, quebra das ligações sp^2 e sp^3 , aparecimento de impurezas, inserção de grupos funcionais e aumento da quantidade de carbono amorf, provocam aumento da intensidade desta banda (ABRAR et al., 2013; CHEN et al., 2016; MERCIER et al., 2013).

A banda G, que corresponde ao movimento em direções opostas de dois átomos de carbono vizinhos em uma folha de grafite (ALOMAR et al., 2016), é característica de nanotubos de carbono, representando sua natureza grafítica e medindo o grau de perfeição das ligações sp^2 na rede hexagonal dos átomos de carbono (ABRAR et al., 2013).

Com a funcionalização dos NTCs, presume-se que sua estrutura grafítica com átomos de carbono hibridizados sp^2 seja alterada pela inserção de grupos funcionais, levando à formação de ligações com átomos de carbono de hibridização sp^3 . Assim, espera-se que a banda D, que representa os defeitos, aumente, enquanto que a banda G, que representa a estrutura grafítica do NTC, permaneça inalterada ou diminua (HOEPFNER; PEZZIN, 2016).

A intensidade relativa entre as bandas D e G é comumente utilizada como uma medida da qualidade dos nanotubos e como indicativo de sua densidade de defeitos (ABRAR et al., 2013; CHEN et al., 2016). Esta razão I_D/I_G é linearmente proporcional à densidade de defeitos e à desordem dos NTCs (ABRAR et al., 2013). Assim, dois efeitos podem ser identificados a partir das mudanças no espectro Raman: a remoção de carbono amorf, indicado pela redução da razão I_D/I_G ; e a introdução de defeitos ou a ligação de grupos funcionais, indicados pelo aumento da razão I_D/I_G (MERCIER et al., 2013; WEPASNICK et al., 2010).

Com relação às propriedades térmicas, a termogravimetria é uma técnica de caracterização comumente utilizada para avaliar NTCs funcionalizados. A curva termogravimétrica fornece informações relevantes sobre a funcionalização pois os grupos funcionais ligados à superfície dos NTCPMs são termicamente instáveis, sendo que a maioria dos grupos funcionais orgânicos se decompõe antes da temperatura inicial de degradação dos NTCs (VUKOVIĆ et al., 2009). Em geral, NTCs não tratados apresentam perda de massa inicial

próximo de 100 °C, associada à presença de umidade, moléculas de água e impurezas provenientes do processo de fabricação (BELLO, 2015; DA SILVA et al., 2015). Já para nanotubos de carbono funcionalizados ocorre uma perda de massa entre 100 e 400 °C, não presente em NTCs pristine, que indica fragmentação ou remoção de grupos funcionais ou carbono amorfado da superfície dos NTCs (ALLEGRI et al., 2016; ARAUJO et al., 2016; MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006; SILVA et al., 2012; VUKOVIĆ et al., 2009). Desta forma, pode-se identificar a presença de grupos funcionais pela análise e comparação de perda de massa das amostras, ao longo do aquecimento.

3.2.4 Efeitos da adição de nanotubos de carbono funcionalizados em nanocompósitos

A inserção de nanotubos de carbono como reforço em matriz polimérica tem sido amplamente utilizada devido às alterações que pode provocar na morfologia e nas propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito formado. Para avaliar alterações nas propriedades térmicas comumente utiliza-se a caracterização através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que permite analisar possíveis mudanças na temperatura de transição vítreia (T_g). A T_g é a temperatura na qual as propriedades mecânicas do polímero se alteram e corresponde a uma transição de fase de segunda ordem na qual o polímero passa de um comportamento vítreo para um comportamento borrachoso conforme a temperatura aumenta (ALLAOUI; EL BOUNIA, 2009). Como a temperatura de transição vítreia determina o limite superior da temperatura de serviço de materiais à base de epóxi, ela é considerada um importante parâmetro para avaliar o desempenho destes materiais (LIU et al., 2012).

A T_g de um sistema polimérico pode ser alterada por uma variedade de fatores, tais como mudanças na taticidade, no peso molecular, na densidade de ligações cruzadas e na quantidade de resíduos de reações químicas que agem como plastificantes. Já para um nanocompósito, as alterações na T_g são muitas vezes resultado das condições de superfície das nanopartículas e de sua dispersão na matriz do nanocompósito, pois tais características irão influenciar na interação entre as fases e, por conseguinte, na mobilidade das cadeias poliméricas. Além disso, a quantidade e o tamanho das nanopartículas, que influenciam significativamente a interface, também podem provocar mudanças na temperatura de transição vítreia. (SUN et al., 2004).

Os resultados da literatura para variações na temperatura de transição vítreia de nanocompósitos ainda são controversos, sendo que alguns pesquisadores encontram redução de T_g quando nanotubos de carbono funcionalizados são adicionados à matriz epóxi, enquanto que

outros encontram aumento de T_g nas mesmas condições. Além disso, alguns resultados indicam que não há qualquer alteração significativa da T_g para estes nanocompósitos (LIU et al., 2012).

Diante disso, apresenta-se alguns resultados de trabalhos que avaliaram a temperatura de transição vítreia em nanocompósitos de epóxi e nanotubos de carbono. Cieciarska et al. (2013) também observaram aumento da T_g para nanocompósitos com 1, 2 e 5% em peso de NTCPMs em epóxi. Os NTCs oxidados foram ainda funcionalizados por química úmida com grupos amina e o aumento da T_g foi atribuído à ligação destes grupos com os grupamentos epóxi, o que provocou aumento na densidade de ligações cruzadas. No trabalho de Hoepfner e Pezzin (2016) também foi observado aumento da temperatura de transição vítreia em nanocompósito de epóxi com de 0,05, 0,075 e 0,1% em peso de NTCPMs funcionalizados por química úmida. Os autores atribuíram a alteração da T_g à restrição do movimento molecular e à redução do volume livre. Além disso sugeriram que o aumento da T_g pode ser uma indicação indireta de que uma região de interfase foi criada e de que há uma interação favorável entre matriz e nanopartícula. Neste trabalho os aumentos de T_g variaram entre 2 e 20 °C.

Já Chen et al. (2013) observaram redução de T_g em nanocompósitos de epóxi com 0,1% em peso de NTCPMs funcionalizados por plasma. Uma das hipóteses, citada pelos autores, para este comportamento da T_g envolve o método de síntese dos materiais. O epóxi puro não foi submetido ao processo de sonicação, enquanto que os nanocompósitos foram submetidos à ultrasonicação para melhorar a dispersão dos NTCs. Os autores sugerem que a sonicação pode ter provocado a quebra das cadeias de epóxi, o que levaria à redução da densidade de ligações cruzadas e à redução da T_g dos nanocompósitos.

Bello (2015) também funcionalizou NTCPMs por química úmida e sintetizou nanocompósitos com epóxi. Para os nanocompósitos com 0,5% em volume de NTCs a temperatura de transição vítreia apresentou redução em relação à resina pura. Para os nanocompósitos com NTCs pristine a queda na temperatura foi de 6 °C e para os nanocompósitos com NTCs oxidados a redução foi de 3 °C. Uma das justificativas para os resultados sugere que a adição das nanopartículas influenciou a razão estequiométrica entre resina e endurecedor de forma que os NTCs agiram como limitadores estéricos e alteraram a formação da rede de ligações cruzadas. Reduções na temperatura de transição vítreia também foram encontradas por outros autores (FIDELUS et al., 2005; JAGTAP; RATNA, 2013; MIYAGAWA; DRZAL, 2004; OPELT et al., 2015; TAO et al., 2006; THEODORE et al., 2011).

Diversos são os mecanismos sugeridos para a diminuição da temperatura de transição vítreia de nanocompósitos de matriz epoxídica. Putz et al. (2008) sugerem que, os NTCs

adicionados à matriz provocam, na região próxima à sua superfície, a interrupção das ligações cruzadas do polímero. Esse fenômeno provoca redução da densidade de ligações cruzadas na região da interfase e, portanto, aumento da mobilidade das cadeias, levando a uma redução da T_g . Os autores ainda sugerem duas possíveis causas para o rompimento da rede polimérica nesta região: a limitação estérica na região de interface e a adsorção de epóxi sobre os NTCs. Como NTCs possuem superfície inerte, a presença dessas nanopartículas na matriz pode agir como impedimento estérico, uma vez que sua presença limita o número de grupos funcionais reativos na vizinhança. Alternativamente pode ocorrer adsorção de moléculas de epóxi sobre os nanotubos de carbono, as quais não irão reagir com o endurecedor, alterando a razão estequiométrica entre resina e endurecedor e resultando em redução da densidade de ligações cruzadas (PUTZ et al., 2008).

A região de interfase entre a matriz e a nanopartícula, embora menos influente que as ligações cruzadas, também pode provocar alterações na T_g , uma vez que interações repulsivas aumentam a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a T_g , enquanto que interações atrativas restringem o movimento das cadeias e aumentam a T_g (PUTZ et al., 2008). Desta forma, o aumento da T_g em nanocompósitos está relacionado com a redução da mobilidade das cadeias poliméricas devido à presença dos NTCs, e pode ser consequência de uma interfase com menos volume livre ou com mais ligações cruzadas (DA SILVA et al., 2014). O aumento de ligações cruzadas pode ser resultado de uma reação entre os grupos funcionais dos NTCs funcionalizados e os grupos epoxidicos da matriz, como observado por Ciecierska et al. (2013) em NTCs funcionalizados com amina. Embora a quantidade de grupos funcionais na superfície dos NTCs não seja tão elevada quanto a quantidade do agente de cura, eles podem influenciar na densidade de ligações cruzadas devido à elevada área superficial de contato entre os NTCs e a matriz (CIECIERSKA et al., 2013). Quanto ao volume livre, tanto o aumento da quantidade de nanopartículas, que provoca aumento da área interfacial, quanto uma interação repulsiva entre nanopartícula e matriz irão aumentar o volume livre da interfase, o qual promove o aumento do movimento dos segmentos de cadeias e resulta em redução da T_g (KOSMIDOU et al., 2008; SUN et al., 2004).

Quanto às propriedades mecânicas, de modo geral, a adição de nanopartículas em matrizes poliméricas aumenta o desempenho do material. A utilização de nanopartículas de elevado módulo de elasticidade, tais como nanotubos de carbono, pode aumentar não só o módulo de elasticidade e a resistência do material nanocompósito, como também sua ductilidade, já que devido ao tamanho das nanopartículas elas não geram grandes concentrações de tensões (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003).

A otimização das propriedades mecânicas do nanocompósito depende de vários fatores que influenciam a transferência de tensões entre as fases, tais como a interação entre nanopartículas e matriz, o estado de dispersão das nanopartículas, a razão de aspecto da nanopartícula, a orientação das nanopartículas na matriz e as mudanças morfológicas causadas na matriz pela adição das nanopartículas (DÍEZ-PASCUAL et al., 2015).

O módulo de elasticidade é maior para os nanocompósito pois a matriz, de módulo menor que a nanopartícula, transfere tensões de carregamento para a nanopartícula. Esse aumento no módulo de elasticidade pode ocorrer por dois mecanismos. O primeiro deles sugere que a transferência de tensões ocorre via tensão de cisalhamento na interface entre matriz e nanopartícula, sendo que maior será o módulo de elasticidade do material quanto maiores forem a tensão de cisalhamento e a razão de aspecto da nanopartícula. Neste caso, quanto maior a tensão de cisalhamento, menor será o comprimento de nanopartícula necessário para transferir a tensão. O segundo mecanismo propõe que as nanopartículas podem restringir o movimento das cadeias poliméricas alterando tanto a temperatura de transição vítreia quanto o módulo de elasticidade do material (AJAYAN; SCHADLER; BRAUN, 2003). Desta forma, quanto maior a interação entre matriz e nanopartícula maior será a transferência de tensões, sendo que a interação pode ser melhorada pela presença de grupos funcionais ligados à superfície das nanopartículas (ADVANI, 2007).

Sendo assim, apresenta-se a seguir alguns trabalhos da literatura que analisaram a influência de nanotubos de carbono em nanocompósito de matriz epóxi. Chen et al. (2013) sintetizaram nanocompósito com NTCPMs funcionalizados por plasma e obtiveram aumento de 40% na dureza e 19% no módulo de elasticidade em comparação com a matriz pura. Os mesmos aumentos para nanocompósito com NTCPMs pristine foram de 19% e 11% respectivamente. Os autores atribuíram a significativa melhora nas propriedades dos nanocompósito com NTCs funcionalizados à eficiência do tratamento por plasma, que melhorou a interação interfacial do nanotubo de carbono e possibilitou uma melhor transferência de tensões da matriz para as nanopartículas. Krushnamurty et al. (2015) também funcionalizaram NTCs por plasma e sintetizaram nanocompósito com epóxi. Eles afirmaram que a melhora nas propriedades mecânicas é resultado da adição de grupos funcionais por plasma na superfície dos NTCs, que aumenta a compatibilidade na interface entre matriz e nanopartículas.

No trabalho de Cha et al. (2016) os autores também observaram maior aumento de módulo de elasticidade e de resistência à tração para nanocompósito com NTCs funcionalizados. Com 0,5% em peso de NTCs funcionalizados, o módulo de elasticidade

aumentou 19% em relação à matriz pura. Os autores indicam que com a funcionalização, os grupos funcionais ligados aos NTCs inibem a formação de aglomerados e promovem uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz, o que faz com que elas ajam mais eficientemente como reforço no nanocompósito. Além disso, os autores destacam a importância dos tipos de grupos funcionais ligados à nanopartícula, apontando que o efeito de reforço no nanocompósito depende destas moléculas. Neste trabalho, a funcionalização com grupamentos amina é apontada como mais eficiente já que estes grupos proporcionam uma forte ligação com o epóxi, de modo que uma melhor transferência de tensões pode ser obtida.

Enfim, os trabalhos da literatura envolvendo funcionalização de NTCs por plasma RF e síntese de nanocomposites com epóxi apresentam bons resultados quanto à modificação química das nanopartículas e melhoria nas propriedades do material. No entanto, ainda há diversas lacunas de conhecimento nesta área, já que os parâmetros de plasma utilizados são variados e nem sempre há um consenso sobre as melhores condições a serem adotadas. Além disso, muitos dos pesquisadores que modificam NTCs por plasma não chegam a produzir nanocomposites e analisar a influência dos parâmetros de funcionalização no novo material. Assim, além de funcionalizar nanotubos de carbono e analisar sua influência em nanocomposites de matriz epóxi, este trabalho também tem como motivação contribuir cientificamente na análise da influência da potência de trabalho e da mistura de gases inserida no reator de plasma.

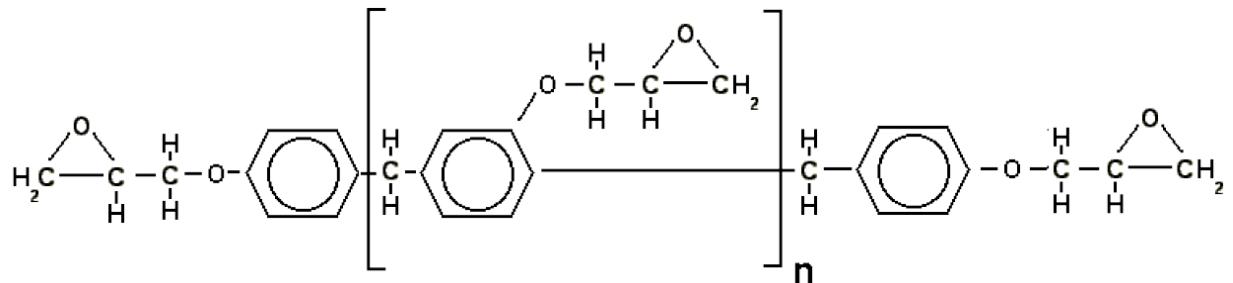
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas, fabricados pela empresa Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd, categoria TNIM4, com pureza maior que 85%. Os NTCPMs possuem diâmetro externo de 10-30 nm e diâmetro interno de 5-10 nm, conforme informação do fabricante. Os gases utilizados no tratamento por plasma foram argônio, oxigênio e nitrogênio, todos ultrapuros (99,999% de pureza).

A matriz polimérica utilizada para a produção do nanocompósito foi a resina epóxi fenol Novolac (Araldite LY 5052 - Huntsman), cuja estrutura química consta na Figura 9, com diluente reativo diglicidil éter de butanodiol. De acordo com as informações do fabricante a resina possui de 60 a 72% de resina epóxi novolac e 34 a 42% de diluente. O agente de cura utilizado é composto por uma mistura de poliaminas (Aradur HY5052 - Huntsman). Para a minimização da quantidade e tamanho de bolhas foram utilizados os aditivos desaerantes BYK-A500 e BYK-A560 (BYK Aditives & Instruments).

Figura 9 - Estrutura química da resina epóxi à base de Novolac



Fonte: Adaptado de (PHAM; MAURICE, 2005)

Para a produção dos nanocompósito, a quantidade de nanotubo de carbono a ser utilizada foi calculada através da Equação (2), na qual m_p é a massa da nanopartícula, \emptyset_v é a fração volumétrica de nanopartícula (0,5%), ρ_p é a densidade da nanopartícula ($2,0\text{g}/\text{cm}^3$), m_m é a massa da matriz, que compreende a massa da resina e a massa do endurecedor, e ρ_m é a densidade da matriz ($1,17\text{ g}/\text{cm}^3$). A massa de matriz utilizada foi de 5 gramas, e a resultante em massa de nanotubo de carbono a ser utilizado foi de aproximadamente 0,0425 g. Note-se que foi priorizada a utilização de mesma massa de resina durante a produção dos nanocompósito, evitando possíveis defeitos devido à variação da massa.

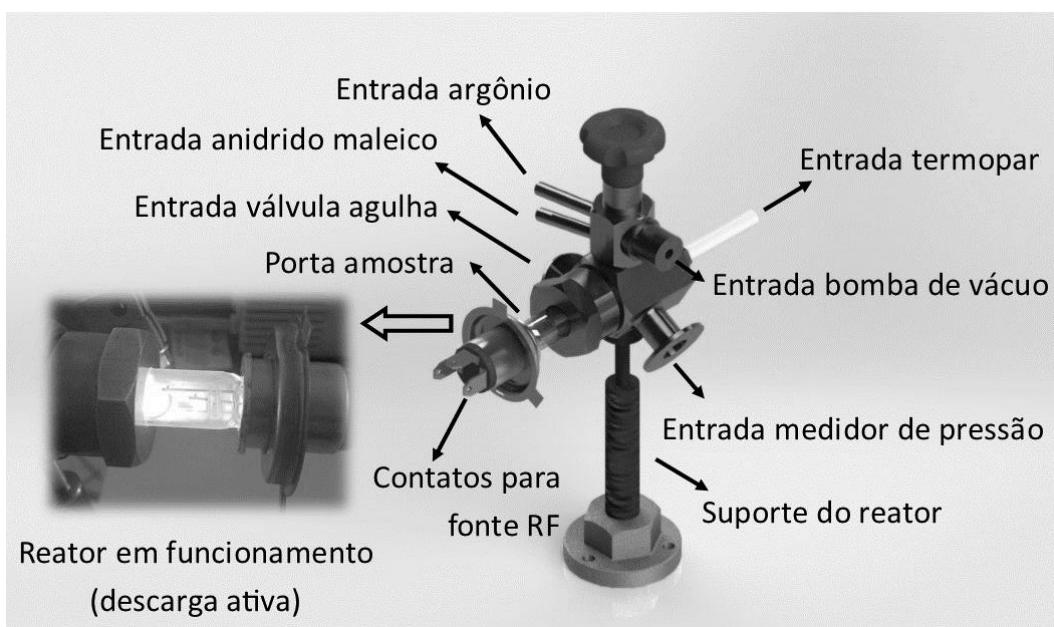
$$m_p = \frac{\emptyset_v \rho_p m_m}{\rho_m + \emptyset_v \rho_m} \quad (2)$$

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Funcionalização dos NTCPMs

O reator de plasma RF utilizado para funcionalizar os NTCPMs foi do tipo *home made* (feito em casa). A Figura 10 mostra o reator fabricado exclusivamente para os experimentos deste trabalho. Ele conta com uma entrada para termopar, uma entrada para bomba de vácuo mecânica, uma entrada para argônio, uma entrada extra para gás e mais duas entradas extras, sendo uma para acoplar o sensor de pressão tipo Pirani e outra para a válvula agulha, que permite a abertura da câmara para a atmosfera. A estrutura com os contatos elétricos foi adaptada de uma lâmpada elétrica de automóvel, que possui também um componente em forma de prato, utilizado como porta amostra (8x10 mm). O reator feito em cobre e quartzo (lâmpada) é desmontável e mede 15,5 cm de comprimento e 11 cm de largura (medidas incluem as entradas de gás). A parte interna, onde é gerado o plasma, tem diâmetro de 11 mm e comprimento de 7,5 cm. O gás utilizado para iniciar a descarga de plasma foi o argônio. Junto dele, com finalidade de enxertar grupos funcionais nos NTCPMs, foram inseridos no reator gás nitrogênio e gás oxigênio.

Figura 10 - Representação do reator de plasma RF



Fonte: A Autora (2017)

Os parâmetros do tratamento por plasma RF foram tomados com base na revisão de literatura e em testes preliminares, conforme artigo publicado (STEFFEN et al., 2016). Primeiramente, o reator foi evacuado até pressão base próxima a 10^{-2} Torr, através de bomba de vácuo mecânica, tendo um *trap* entre a câmara de descarga e a bomba. Quando a pressão foi estabilizada, abriu-se o fluxo dos gases. Duas condições de mistura de gases foram utilizadas, sendo a primeira composta de argônio (24 sccm) e oxigênio (6 sccm) e a segunda de argônio (12 sccm), oxigênio (6 sccm) e nitrogênio (9 sccm), de modo que a pressão de trabalho foi de 1,0 Torr. A descarga foi mantida por 60 minutos. As potências aplicadas foram de 20 e 40 W. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura das amostras de nanotubos de carbono e suas condições de trabalho.

Tabela 4 - Amostras de nanotubos de carbono

AMOSTRA	Gases de trabalho	Fluxo	Pressão	Potência	Tempo
NTC/pristine	--	--	--	--	--
NTC/40	Ar + O ₂	24 sccm/6 sccm	1,0 Torr	40 W	60 min
NTC/20	Ar + O ₂	24 sccm/6 sccm	1,0 Torr	20 W	60 min
NTC/N ₂ /40	Ar + O ₂ + N ₂	12 sccm/6 sccm/9 sccm	1,0 Torr	40 W	60 min
NTC/N ₂ /20	Ar + O ₂ + N ₂	12 sccm/6 sccm/9 sccm	1,0 Torr	20 W	60 min

Fonte: A Autora (2017)

4.2.2 Produção dos nanocompósitos

Para a produção dos nanocompósitos utilizou-se o método de polimerização *in situ*, conforme o trabalho de Opelt (2013). Primeiramente, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram misturados à resina epóxi através de um agitador magnético para homogeneização preliminar. A seguir, a mistura foi submetida à sonicação de alta energia utilizando-se um sonicador de imersão (Sonics VCX 750). A potência do equipamento foi limitada em 24% (do total de 750 W) e a energia adicionada à mistura foi de 400 J/g, sendo o tempo de sonicação função da energia adicionada. Após resfriamento em temperatura ambiente foram adicionados os agentes desaerantes BYK-A500 (0,3% em massa) e BYK-A560 (0,5% em massa). Em seguida, a mistura foi submetida novamente a agitação magnética, por 30 minutos. Depois disso, adicionou-se o endurecedor, a uma proporção de 38 partes de endurecedor para 100 partes de resina, e fez-se a mistura novamente com auxílio de agitador

magnético, durante 15 minutos. A cura dos corpos de prova foi feita em temperatura ambiente durante 24 horas com posterior pós-cura a 100 °C durante 4 horas. Este processo não utilizou solvente. A Tabela 5 mostra os nanocompósitos e as nomenclaturas utilizadas.

Tabela 5 - Amostras de nanocompósitos com matriz epóxi

AMOSTRA	NTCs ADICIONADOS À MATRIZ	TRATAMENTO DOS NTCs NO PLASMA
EP	--	--
EP/NTC/Pristine	NTC/Pristine	--
EP/NTC/40	NTC/40	Argônio + Oxigênio / 40 W / 60 min
EP/NTC/20	NTC/20	Argônio + Oxigênio / 20 W / 60 min
EP/NTC/N ₂ /40	NTC/N ₂ /40	Argônio + Oxigênio + Nitrogênio / 40 W / 60 min
EP/NTC/N ₂ /20	NTC/N ₂ /20	Argônio + Oxigênio + Nitrogênio / 20 W / 60 min

Fonte: A Autora (2017)

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA

4.1.1 Espectroscopia Ótica

O diagnóstico por espectroscopia de emissão ótica foi feito utilizando um monocromador Ocean Optics USB 4000 (UDESC/CCT), equipado com um detector CCD (*CCD array detector*) cobrindo a faixa de 200 a 900 nm e com resolução máxima de 0,1 nm. O sinal luminoso foi levado até o monocromador por meio de uma fibra ótica transparente à radiação UV e visível, acoplada a uma janela de quartzo do reator. A caracterização foi feita com objetivo de identificar as espécies químicas presentes no plasma RF, durante o tratamento dos NTCs.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

4.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para os nanotubos de carbono na forma de pó com o objetivo de determinar

de modo qualitativo as espécies químicas presentes na superfície dos NTCs, evidenciando os tipos de grupos funcionais. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer e modelo Spectrum One B (UDESC/CCT). Foram realizadas 16 varreduras na região espectral de 4000 a 550 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ utilizando o modo transmissão com pastilhas de KBr.

4.4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, realizada em parceria com o LAS-CTE (INPE), foi feita com objetivo de avaliar a integridade dos nanotubos através da análise do índice de defeitos provocadas pela funcionalização por plasma na superfície dos NTCs. Os espectros foram coletados pelo sistema Micro-Raman, modelo Renishaw 2000, com laser de comprimento de onda de 514,5 nm e potência de aproximadamente 10 mW. Os espectros foram obtidos de três regiões diferentes da amostra na faixa de 1000 a 3.280 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o microscópio JEOL, modelo JEM 2100 (UDESC/CCT) foram utilizadas para obter imagens da superfície dos nanotubos de carbono pristine e funcionalizados, com objetivo de verificar a integridade física após o tratamento por plasma. As amostras dos NTCs foram dispersas em acetona e sonicadas durante 15 minutos.

4.4.4 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS) foi realizada nos nanotubos de carbono para determinar de modo quantitativo a concentração de grupos funcionais inseridos na superfície nas nanopartículas. A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro comercial UNI-SPECS UHV (UNESP/LEFE) com pressão base abaixo de 5x10⁻⁷ Pa. A linha Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) foi utilizada como fonte de ionização e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de alta resolução C1s, O1s e N1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição foi determinada pelas proporções relativas das áreas de picos corrigidas pelos fatores de sensitividade atômica de Scofield com uma precisão de $\pm 5\%$. A deconvolução dos espectros foi feita utilizando uma

função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,0 e 2,1 eV, e a posição dos picos foi determinada com uma precisão de $\pm 0,1$ eV.

4.4.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi realizada com o objetivo de obter a variação de massa em função da temperatura em ar sintético, o que pode fornecer uma aproximação da quantidade de grupos funcionais que se ligou à superfície dos nanotubos de carbono. Para análise foi utilizado o equipamento NETZSCH STA 449C (UDESC/CCT). As amostras devidamente pesadas foram inseridas em porta amostra e então acopladas ao equipamento. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, partindo da temperatura ambiente (~25 °C) até 1000 °C, com fluxo de ar sintético de 25 mL/min.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

4.5.1 Microscopia Ótica

A fim de avaliar a dispersão global dos NTCs pristine e funcionalizados na matriz polimérica, os corpos de prova foram cortados em finas seções com espessura nominal de 5 μm no micrótomo LABORANA, modelo PAT MR12 (UNISOCIESC/Joinville), em temperatura ambiente. As amostras foram analisadas em microscópio ótico modelo OLYMPUS U-TV0.5XC-3 (UDESC/CCT).

4.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o microscópio JEOL, modelo JEM 2100 (UDESC/CCT) foram utilizadas para avaliar o estado de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica. As amostras foram microtomadas, isto é, cortadas em finas seções de 50 nm no ultramicrótomo RCM Power Tome X, com faca de diamante à temperatura ambiente. A voltagem utilizada nas análises foi de 200 kV.

4.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Com finalidade de avaliar possíveis alterações na temperatura de transição vítreia e verificar a cura do nanocompósito, as amostras foram submetidas a caracterização térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando os equipamentos NETZSCH, modelo DSC Maia-200 F3 (UDESC/CCT) e Perkin Elmer, modelo DSC4000 (UTFPR). As amostras devidamente pesadas foram submetidas a dois ciclos seguidos de aquecimentos e resfriamento. Os ciclos foram realizados sob atmosfera de N₂ com as seguintes etapas: 1) aquecimento de 25 a 150 °C com taxa 15 °C/min mantendo a temperatura em 150 °C por 3 min para eliminar tensões residuais, seguido de resfriamento rápido até 25 °C; 2) aquecimento de 25 a 150 °C com taxa constante de 10 °C/min. As temperaturas de transição vítreia foram obtidas no segundo aquecimento, com apenas uma amostra por grupo.

4.5.4 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) foi realizada com o objetivo de obter informações sobre a estabilidade térmica dos nanocompósitos, em uma atmosfera controlada de nitrogênio. Para análise foram utilizados os equipamentos NETZSCH STA 449C (UDESC/CCT) e TA Q50 (UNISOCIESC/Joinville). As amostras devidamente pesadas foram inseridas em porta amostra de platina e então acopladas ao equipamento. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, partindo de 25°C até 900 °C, com fluxo de gás nitrogênio de 25 mL/min.

4.5.5 Nanoindentação

Foram realizados ensaios de nanoindentação no equipamento Nanoindenter XP (UDESC/CCT) para determinar a dureza superficial em escala nanométrica e o módulo de elasticidade dos nanocompósitos. Foi utilizado nanoindentador Berkovich com uma ponta de diamante ($E=1,141$ GPa e $\nu=0,07$) piramidal de base triangular com ângulo de 63,5°. Para o cálculo das propriedades utilizou-se o método de Oliver-Pharr (OLIVER; PHARR, 1992), considerando o módulo de Poisson das amostras poliméricas constantes e igual a 0,4. As amostras, produzidas em molde de silicone, foram submetidas a um processo de lixamento e polimento, para diminuir possíveis pontos de concentração de tensão e obter uma superfície livre de riscos. Foram realizados nove indentações em cada amostra com a finalidade de obter uma média dos resultados obtidos. O equipamento realizou dez ciclos de carregamento e

descarregamento intercalados por um período de trinta segundos em cada indentação, no qual a carga máxima foi mantida constante. Os carregamentos e descarregamentos foram realizados em tempo constante de 5 s e as cargas aplicadas foram de: 0,78; 1,56; 3,13; 6,25; 12,5; 25; 50; 100; 200 e 400 mN.

De acordo com Oliver e Pharr (1992) o módulo de elasticidade pode ser calculado através da Equação (3).

$$S = \left(\frac{dP}{dH} \right)_{h=h_{\max}} = 2\beta E_r \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \quad (3)$$

Onde,

- S é a rigidez do material dada pela derivada da curva carga-profundidade no ponto de carga máxima
- E_r é o módulo reduzido do material
- β é um coeficiente de correção da geometria do indentador ($\beta=1,034$)
- A_c é a área de contato, relativa à profundidade de contato

A relação entre área de contato e profundidade de contato é dada pela Equação (4) onde C_1 a C_8 são constantes.

$$A(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (4)$$

Já a dureza em escala nanométrica foi calculada utilizando a Equação (5), conforme Oliver e Pharr (1992).

$$H = \frac{P_{\max}}{24,5h_c^2} \quad (5)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA POR ESPECTROSCOPIA ÓTICA

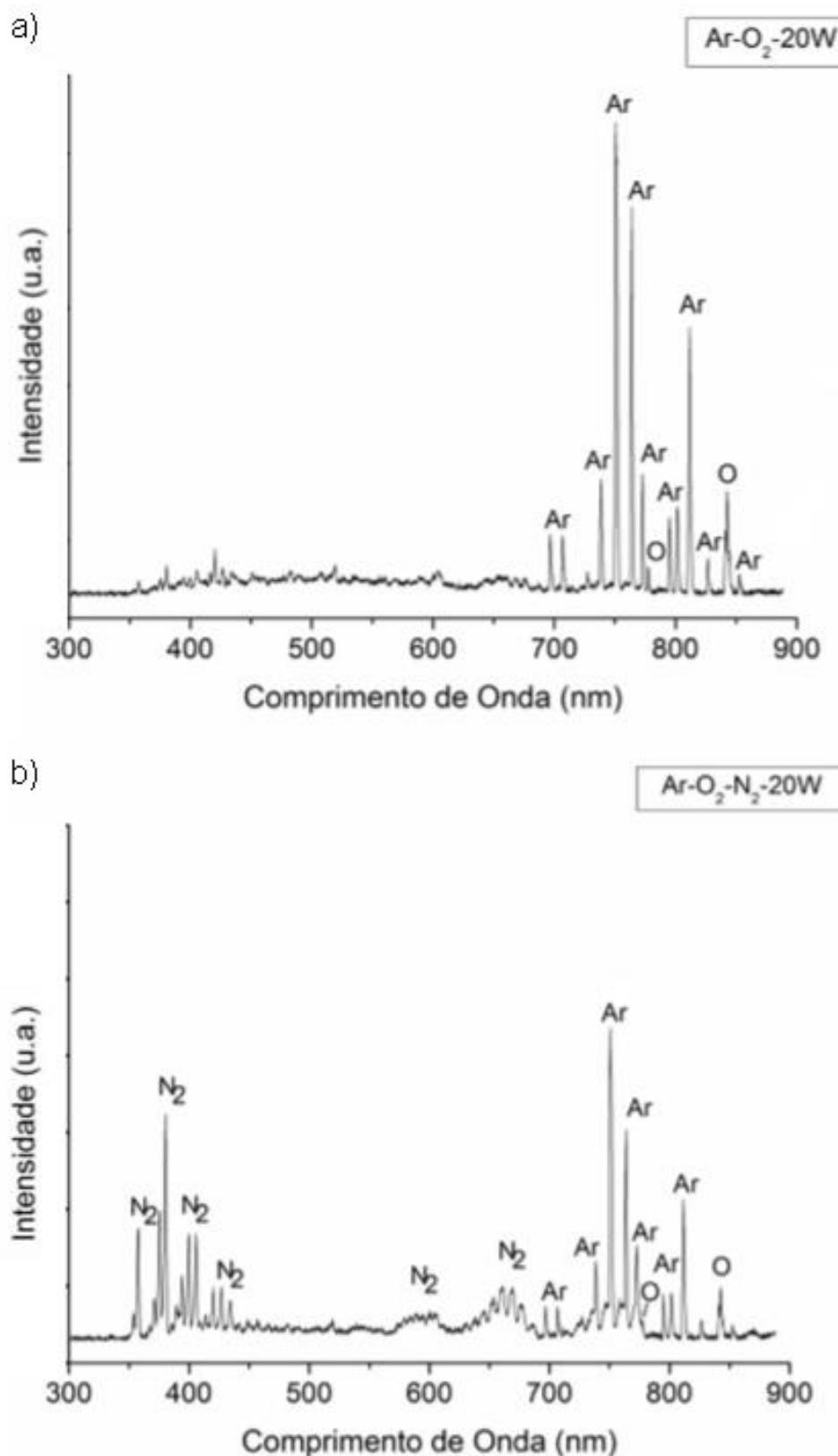
A caracterização do plasma foi feita através de espectroscopia de emissão ótica com objetivo de identificar as espécies quimicamente ativas durante o tratamento dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas no plasma RF. A espectroscopia ótica permite detectar a formação de espécies quimicamente ativas formadas no plasma, através da análise da luz emitida por essas espécies. Átomos e moléculas que compõem o gás de trabalho podem ter elétrons excitados para camadas ou bandas mais energéticas, de modo que ao retornarem para seus orbitais fundamentais emitem radiação característica de cada átomo/molécula (KOLPAKOVÁ; KUDRNA; TICHÝ, 2011). Desta forma, é possível determinar, no caso deste trabalho qualitativamente, a presença de espécies que se formam no plasma. No caso da mistura de gases Ar+N₂+O₂, utilizadas neste trabalho para a funcionalização de nanotubos de carbono, buscou-se identificar se houve dissociação dessas moléculas além de verificar a presença de estados vibracionais e rotacionais desses compostos. A presença de nitrogênio atômico e oxigênio atômico indica que a reatividade do plasma é elevada, visto que esses elementos, na forma atômica, são muito reativos quimicamente. No plasma, a formação de espécies atômicas se dá principalmente por impacto eletrônico, como no exemplo da dissociação do oxigênio, na Equação (6).



A Figura 11 e a Figura 12 apresentam os espectros obtidos para as quatro diferentes condições experimentais utilizadas neste trabalho, conforme Tabela 4. A porcentagem dos gases é de 80% de Ar e 20% de O₂ para o tratamento somente com estes dois gases, e 44,5% de Ar, 22,2% de O₂ e 33,3% de N₂ para o caso do tratamento também com nitrogênio.

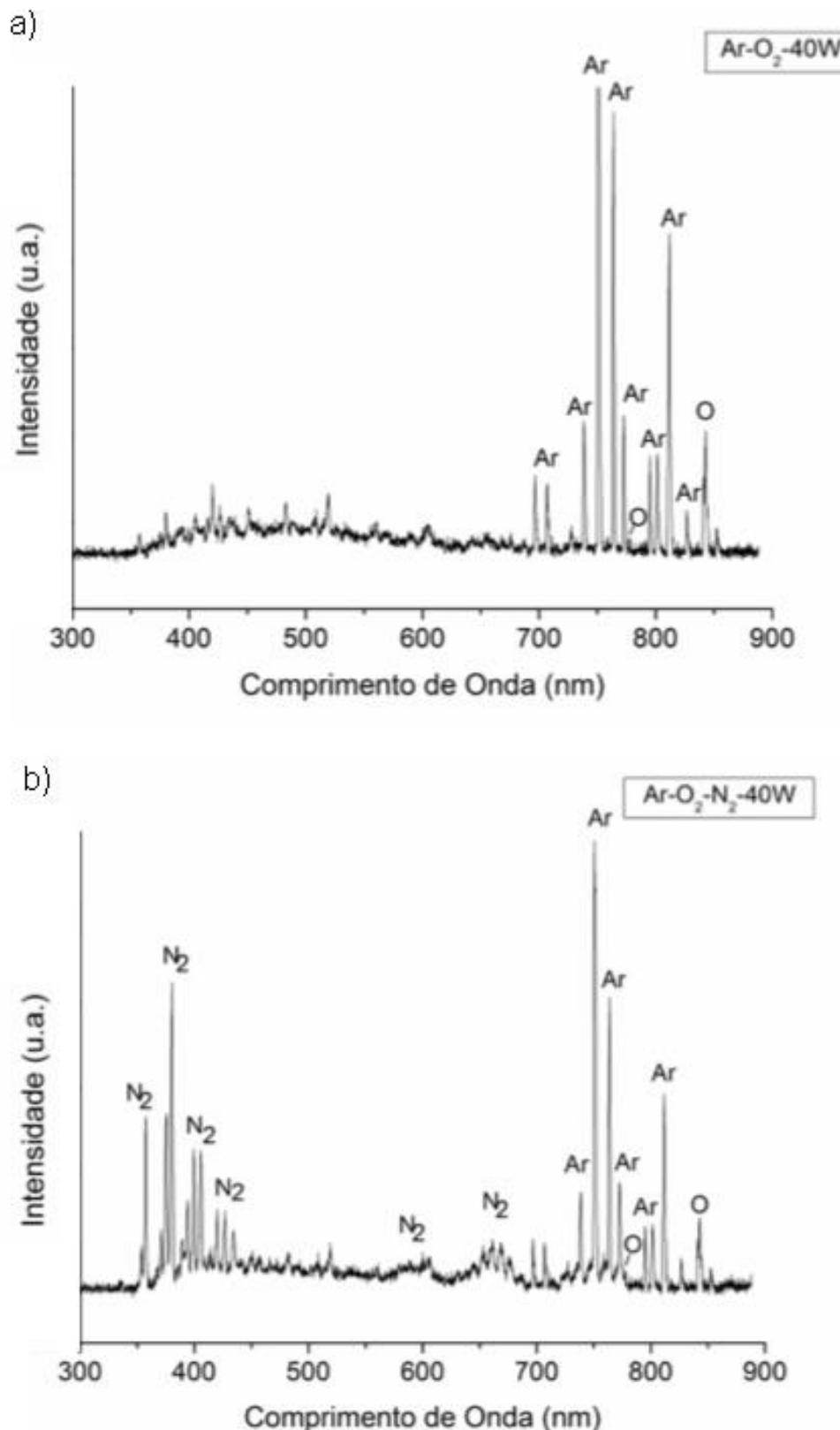
Observa-se na Figura 11, para tratamento no plasma em potência de 20 W, que há formação de oxigênio atômico para ambas atmosferas do plasma (Ar+O₂ da Figura 11a e Ar+O₂+N₂ da Figura 11b). Quando nitrogênio é inserido no tratamento por plasma, a molécula de N₂ absorve muita energia em estados vibracionais e rotacionais, como observa-se no espectro da Figura 11b, para o qual as bandas de emissão da molécula de nitrogênio são muito intensas, ou seja, essas moléculas emitem radiação em vários modos de vibrações porque absorveram muita energia do sistema.

Figura 11 - Espectroscopia ótica para o tratamento no plasma à 20 W na presença a) de argônio e oxigênio e b) de argônio, oxigênio e nitrogênio.



Fonte: A Autora (2017)

Figura 12 - Espectroscopia ótica para o tratamento no plasma à 40 W na presença a) de argônio e oxigênio e b) de argônio, oxigênio e nitrogênio.



Fonte: A Autora (2017)

Por outro lado, não foram observados picos de emissão correspondentes a átomos de nitrogênio (N). Henriques et al. (2005) atribuem a baixa formação de nitrogênio atômico às reações que favorecem a formação de oxigênio, conforme Equações (7) e (8), no caso de descargas em que há mistura de gases O₂+N₂.



Na Figura 12 constam os resultados de espectroscopia do plasma produzido na mesma atmosfera de trabalho, porém com maior potência aplicada ao plasma, ou seja, 40 W. Os resultados são muito semelhantes àqueles obtidos em 20 W, para os quais se observa picos de oxigênio atômico para ambas as atmosferas (Ar+O₂ da Figura 12a e Ar+O₂+N₂ da Figura 12b). Da mesma forma que para os experimentos conduzidos à 20 W, não é possível identificar picos correspondentes ao nitrogênio atômico.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

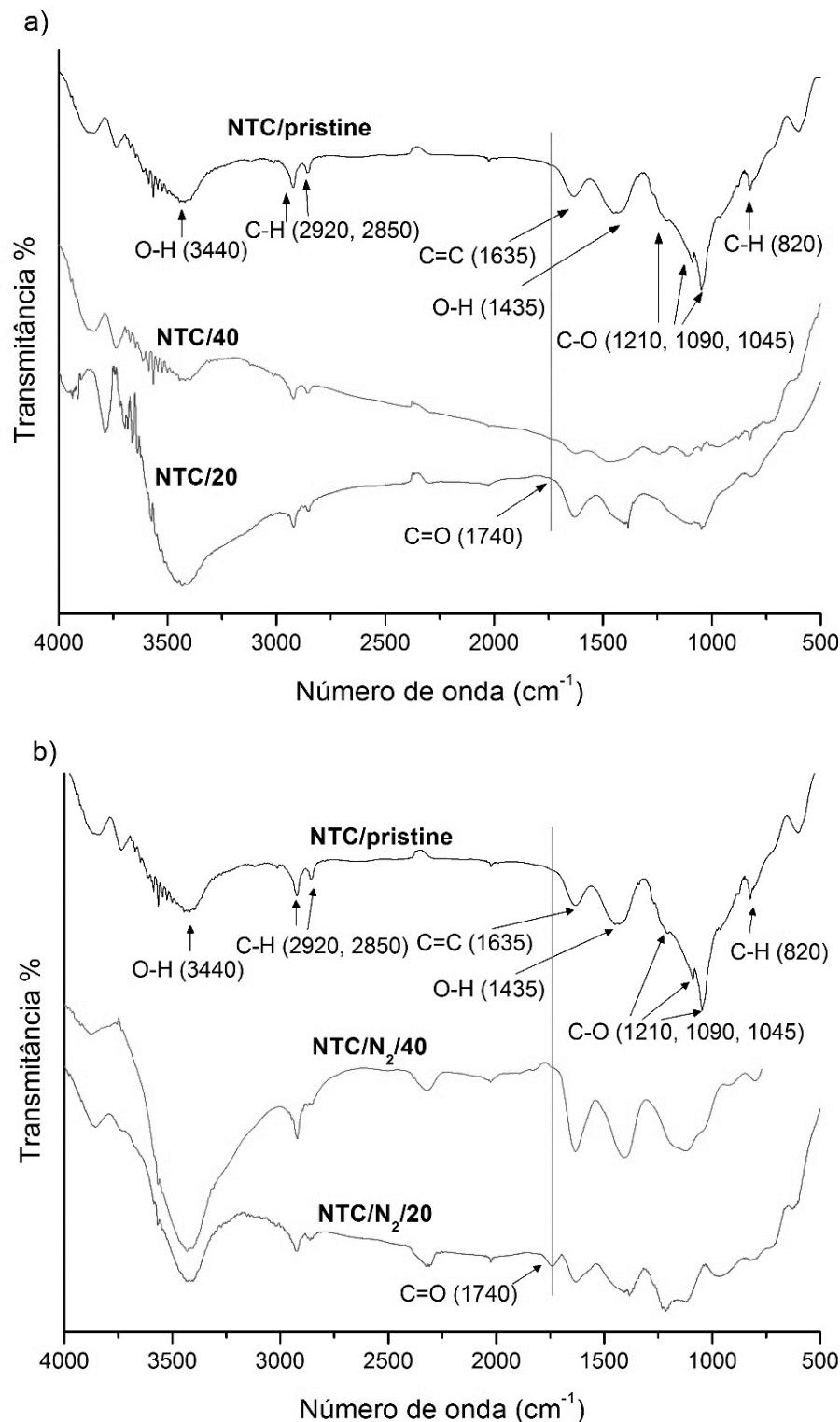
Os nanotubos de carbono pristine e funcionalizados por plasma foram analisados por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS) e Termogravimetria (TG). As caracterizações foram feitas com objetivo de comprovar a funcionalização da superfície dos NTCs provocada pelo plasma e avaliar a influência da potência e da mistura de gases no grau de funcionalização, na integridade e no tipo de grupos funcionais inseridos na superfície dos NTCs.

5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR para todas as amostras de NTCPMs é apresentado na Figura 13. Os picos em 3440 cm⁻¹ e 1435 cm⁻¹ podem estar associados à frequência de alongamento do (O-H) em (O=C-OH) e (C-OH) (PRODANA et al., 2012), enquanto que as absorções de infravermelho em 2920, 2850 e 820 cm⁻¹ podem ser atribuídas a modos de vibração simétrico e assimétrico de grupos (C-H) (LAVORGNA et al., 2013). A banda em 1635 cm⁻¹ está associada às vibrações da dupla ligação conjugada (C=C) (LAVORGNA et al., 2013). Já os

picos 1210, 1090 e 1045 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações de (C-O) em álcoois (LAVORGNA et al., 2013).

Figura 13 - Espectro FTIR para amostras de NTCs pristine e tratadas em atmosfera de a) argônio e oxigênio e b) argônio, oxigênio e nitrogênio



Fonte: A Autora (2017)

A presença das bandas citadas, que indicam ligações com átomo de oxigênio e hidrogênio, inclusive na amostra NTC/pristine, é resultado da umidade atmosférica da amostra, de processos de oxidação resultantes da purificação, ou ainda do processo de fabricação e manipulação dos nanotubos de carbono (KATHI; RHEE, 2008; RAMANATHAN et al., 2005; SCAFFARO; MAIO, 2012). Já para todas as amostras tratadas no plasma há a presença de uma banda na região de 1740 cm^{-1} (indicada pelas linhas verticais nas Figura 13a e Figura 13b) que não está presente na amostra NTC/pristine. Esta banda pode ser atribuída ao modo de vibração ($\text{C}=\text{O}$) de grupos carboxílicos, conforme apontado por Kathi e Rhee (2008), Ma, Kim e Tang (2006), Scaffaro e Maio (2012), Gilman, Yablokov e Kuznetsov (2012) e Rehman et al. (2013). Alguns estudos com nanotubos de carbono oxidados por química úmida (ABBAS et al., 2007; AHMED; HAIDER; MOHAMMAD, 2013; ARAUJO et al., 2016; ZHAO et al., 2013) também observaram a presença desta banda e sugeriram que ela fornece indícios de que a superfície dos NTCPMs foi oxidada pela ligação de grupos de ácidos carboxílicos. Sendo assim, também para o caso de amostras tratadas com plasma, pode-se dizer que esta banda indica a oxidação dos NTCPMs.

5.2.2 Espectroscopia Raman

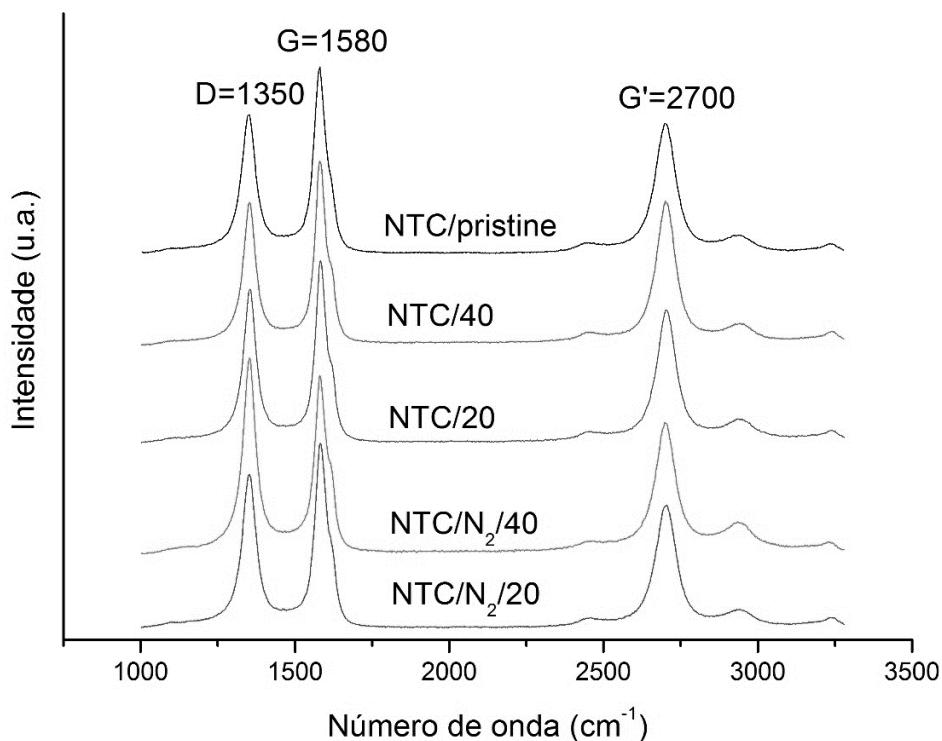
Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas pristine e tratados por plasma foram submetidos a espectroscopia Raman. A Figura 14 mostra o espectro Raman, normalizado pela banda G, para todas as amostras de NTCs, as quais apresentam as três bandas D, G e G' características de materiais grafíticos.

Todas as amostras de nanotubos de carbono tratadas por plasma apresentaram aumento na intensidade da banda D em relação à amostra pristine. Este aumento pode indicar formação de novos sítios defeituosos, aumento de impurezas e da quantidade de carbono amorfo e inserção de grupos funcionais na superfície dos NTCs (CHEN et al., 2016; KALBACOVA et al., 2011; MERCIER et al., 2013). Além disso, o aumento da intensidade desta banda está associado ao aumento das hibridizações sp^3 , o que é um indicativo da oxidação dos nanotubos de carbono (MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006).

As razões I_D/I_G de todas as amostras são apresentadas na Tabela 6. Diversos autores observaram aumento da razão I_D/I_G em NTCs oxidados por plasma (ABRAR et al., 2013; GILMAN; YABLOKOV; KUZNETSOV, 2012; KALBACOVA et al., 2011; YU et al., 2004), concluindo que o tratamento por plasma aumenta a densidade de defeitos, a quantidade de sítios ativos na superfície e a desordem estrutural dos NTCs. De igual forma, no presente trabalho,

para todas as amostras submetidas ao tratamento por plasma, a razão I_D/I_G aumentou em relação à mesma razão dos NTCPMs pristine, o que é um indicativo do aumento da densidade de defeitos nas paredes e pontas dos NTCs (ABRAR et al., 2013; FENG et al., 2007).

Figura 14 - Espectroscopia Raman para os NTCs pristine e tratados no plasma



Fonte: A Autora (2017)

Observa-se que para a amostra NTC/N₂/40 a razão I_D/I_G (1,08) é显著mente maior do que a razão das outras amostras tratadas por plasma e principalmente em relação à amostra NTC/Pristine. Alguns autores (MERCIER et al., 2013; OSSWALD et al., 2005; WEPASNICK et al., 2010) apontaram que este aumento pode estar relacionado com a presença de uma região amorfa formada na superfície dos NTCPMs.

Tabela 6 - Razão I_D/I_G para as amostras de nanotubos de carbono analisadas por espectroscopia Raman

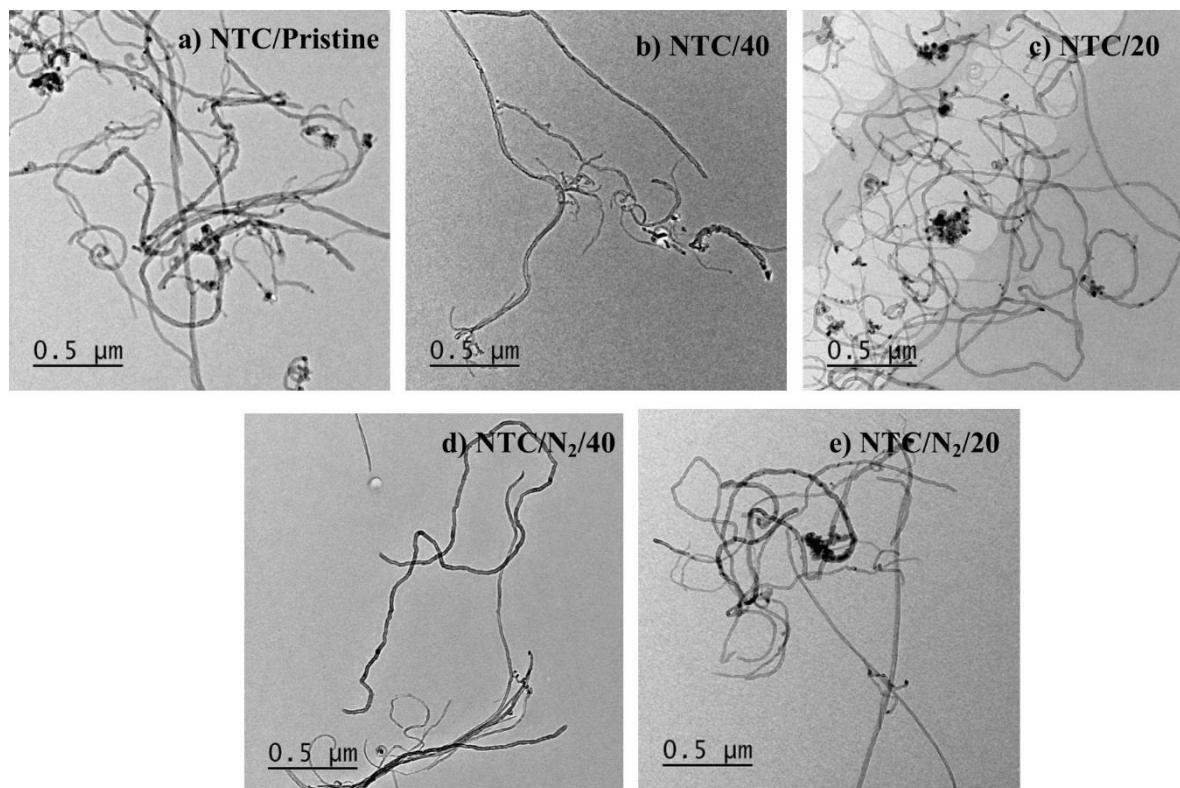
AMOSTRA	I_D/I_G
NTC/pristine	0,75
NTC/40	0,76
NTC/20	0,85
NTC/N ₂ /40	1,08
NTC/N ₂ /20	0,84

Fonte: A Autora (2017)

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de baixa resolução obtidas pelo microscópio eletrônico de transmissão (MET) são mostradas na Figura 15 e na Figura 16 e as imagens de alta resolução são mostradas na Figura 17. As imagens da Figura 15 não permitem concluir que houve mudança significativa na estrutura e no comprimento dos nanotubos de carbono, o que está de acordo com os resultados de espectroscopia Raman. Isso indica que estas características não foram significantemente afetadas com o tratamento por plasma, assim como reportaram Li et al. (2013). A comparação entre as imagens, permite perceber que as amostras tratadas por plasma apresentam distribuição menos emaranhada dos NTCs em relação à amostra pristine. Esta observação é mais evidente principalmente para as amostras tratadas a 40 W, para as quais nenhum aglomerado aparece nas micrografias. Este comportamento das amostras NTC/40 e NTC/N₂/40, similar ao encontrado por Li et al. (2013), pode ser indício de que a introdução de grupos funcionais polares, como carboxilas, aumentou a repulsão eletrostática entre os nanotubos de carbono, evitando a formação de aglomerados (LI et al., 2013).

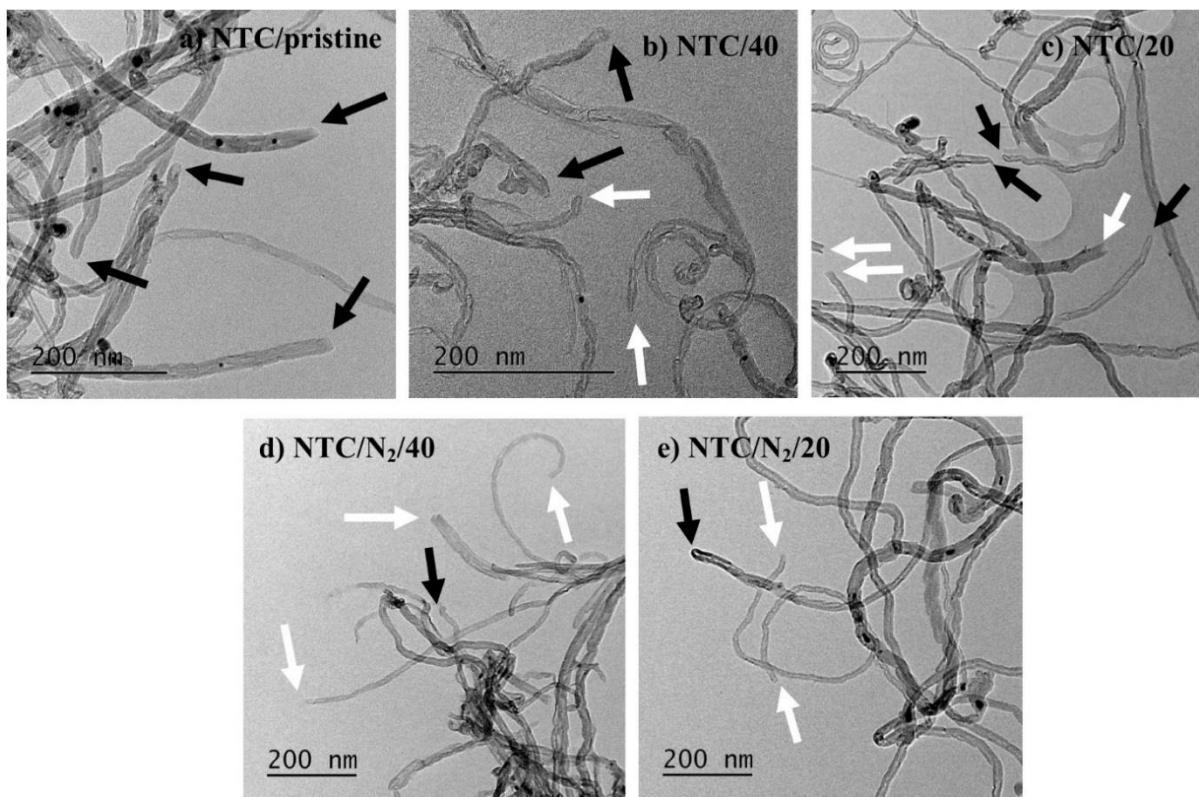
Figura 15 - Imagens de baixa resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N₂/40, e) NTC/N₂/20



Fonte: A Autora (2017)

Para as imagens de baixa resolução da Figura 16 é possível observar a diferença nas pontas dos nanotubos de carbono. Para a amostra NTC/Pristine (Figura 16a) as pontas dos NTCPMs estão fechadas (pontas indicadas pelas setas pretas), o que é uma característica de nanotubos não tratados. Segundo Kathi e Rhee (2008), após a oxidação, as pontas dos NTCPMs podem ser abertas. Em todas as amostras tratadas por plasma (Figura 16b até Figura 16e) há tanto NTCPMs com as pontas fechadas (indicadas pelas setas pretas), quanto NTCPMs com as pontas abertas (indicadas pelas setas brancas). Isto mostra que, embora não tenha atingido todos os NTCPMs, o tratamento por plasma foi eficiente em abrir as pontas de grande parte deles, característica que indica a quebra das ligações carbono-carbono (C=C/C-C) ao longo das camadas de grafeno dos tubos coaxiais. A quebra dessas ligações cria sítios reativos e facilita a inserção de grupos funcionais nesses pontos (KATHI; RHEE, 2008).

Figura 16 - Imagens de baixa resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N₂/40, e) NTC/N₂/20. As setas pretas indicam as pontas de NTCPMs fechadas e as setas brancas as pontas de NTCPMs abertas

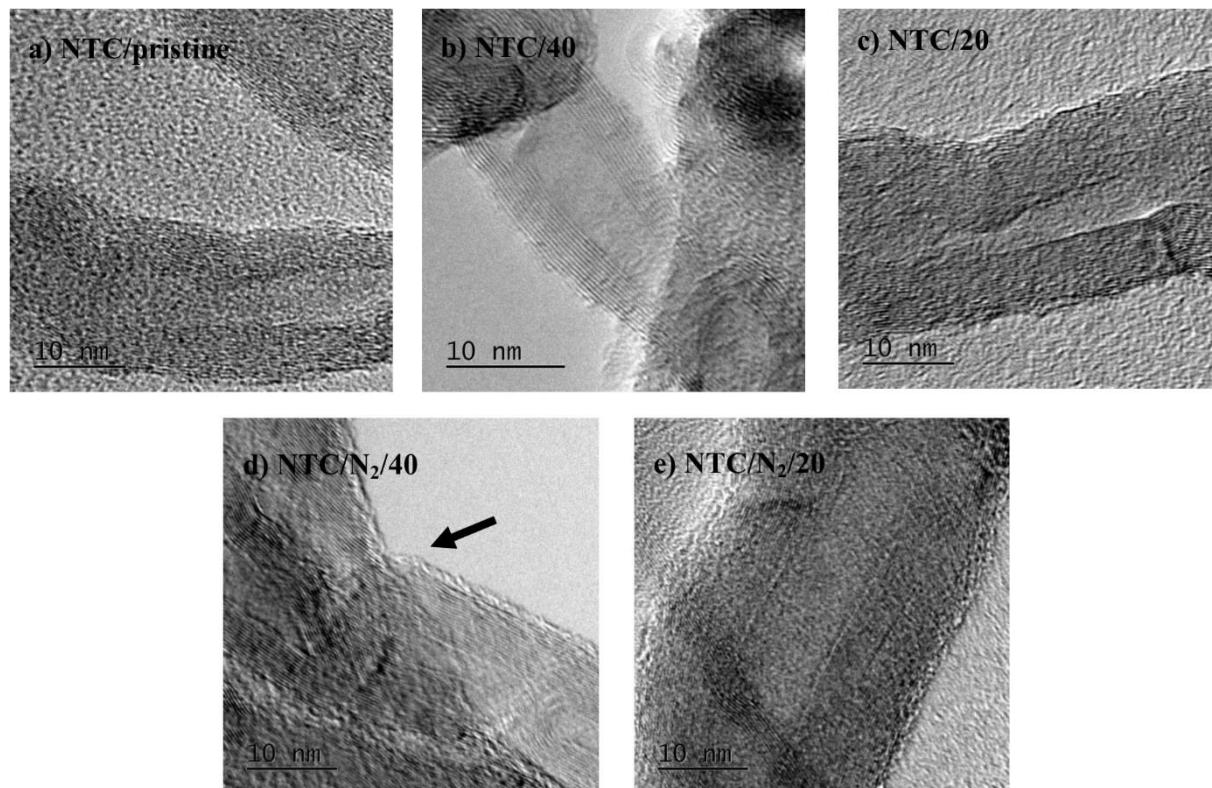


Fonte: A Autora (2017)

Para as imagens de MET de alta resolução, apresentadas na Figura 17, todas as micrografias mostram indicativos de que para os NTCPMs tratados no plasma houve a formação de uma região amorfa sobre a superfície dos nanotubos de carbono. Para a amostra

NTC/N₂/40, da Figura 17d, esta região amorfa, indicada pela seta, é mais representativa e pode ser indicativo de que um nano revestimento, aparentemente uniforme, foi depositado na superfície dos NTCs (LI et al., 2013; RITTS et al., 2011; ZHENG; SANO; UCHIYAMA, 2013), o que corrobora com o elevado valor da razão I_D/I_G calculado para esta amostra. A deposição deste nano revestimento é resultado da ação das espécies ativas do plasma, que bombardeiam e reagem com a superfície dos NTCs, criando sítios ativos que induzem a ligação de átomos ou moléculas nestes pontos (ÁVILA-ORTA et al., 2013). Como resultado da criação de sítios ativos, as propriedades das paredes dos NTCs são modificadas e a energia de superfície aumenta, de modo que a formação de um nano revestimento de grupos funcionais e/ou carbono amorfado naturalmente reduz esta energia de superfície (GAO et al., 2006).

Figura 17 - Imagens de alta resolução obtidas no MET para a) NTC/pristine, b) NTC/40, c) NTC/20, d) NTC/N₂/40, e) NTC/N₂/20



Fonte: A Autora (2017)

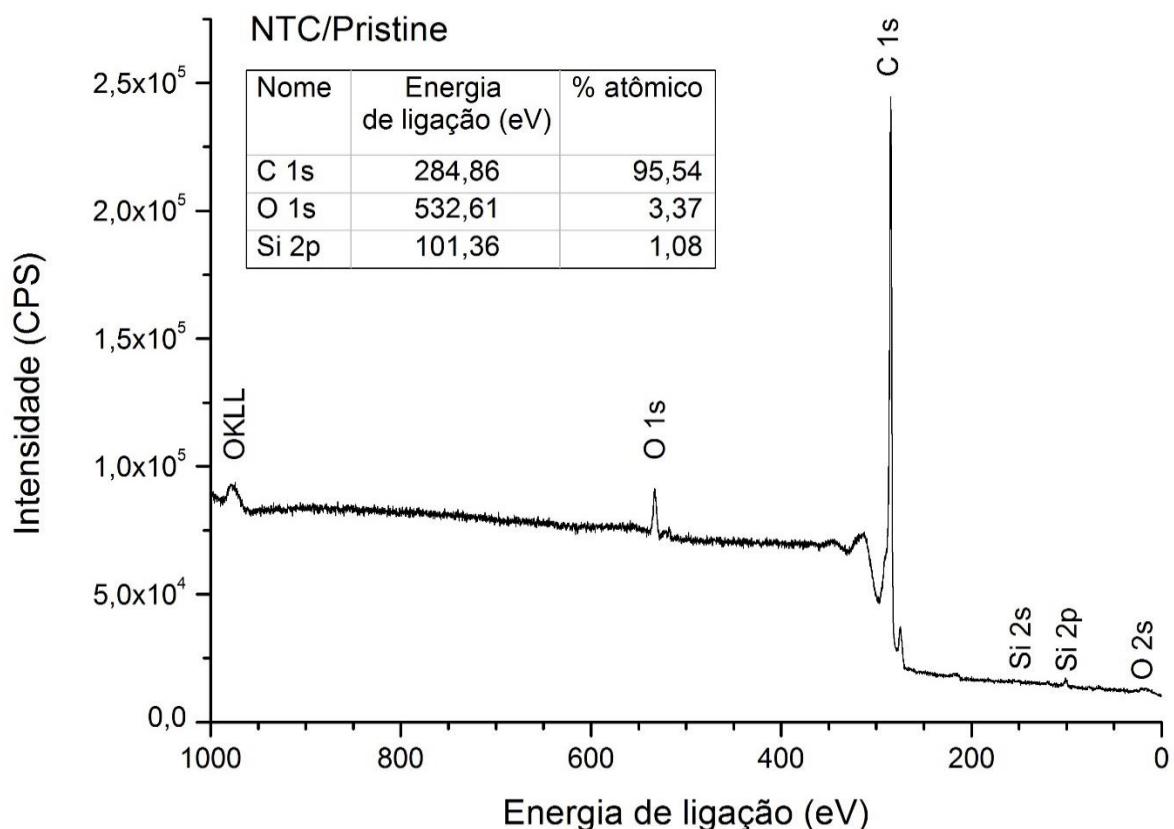
5.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons por raio-X foi realizada para todas as amostras de NTCs. A Figura 18 mostra o espectro de varredura exploratória para a amostra NTC/Pristine e

o percentual de cada ligação identificada. O espectro mostra que a componente principal é a ligação C1s, correspondente à ligação de carbono aromático de ligações hexagonais das paredes dos NTCs. O espectro apresenta ainda os principais componentes presentes nos nanotubos de carbono, além do próprio carbono, os quais são oxigênio e silício, provenientes de impurezas resultantes do processo de fabricação. O percentual de oxigênio nesta amostra é considerado baixo e indica a alta aromaticidade e a pureza dos nanotubos de carbono utilizados.

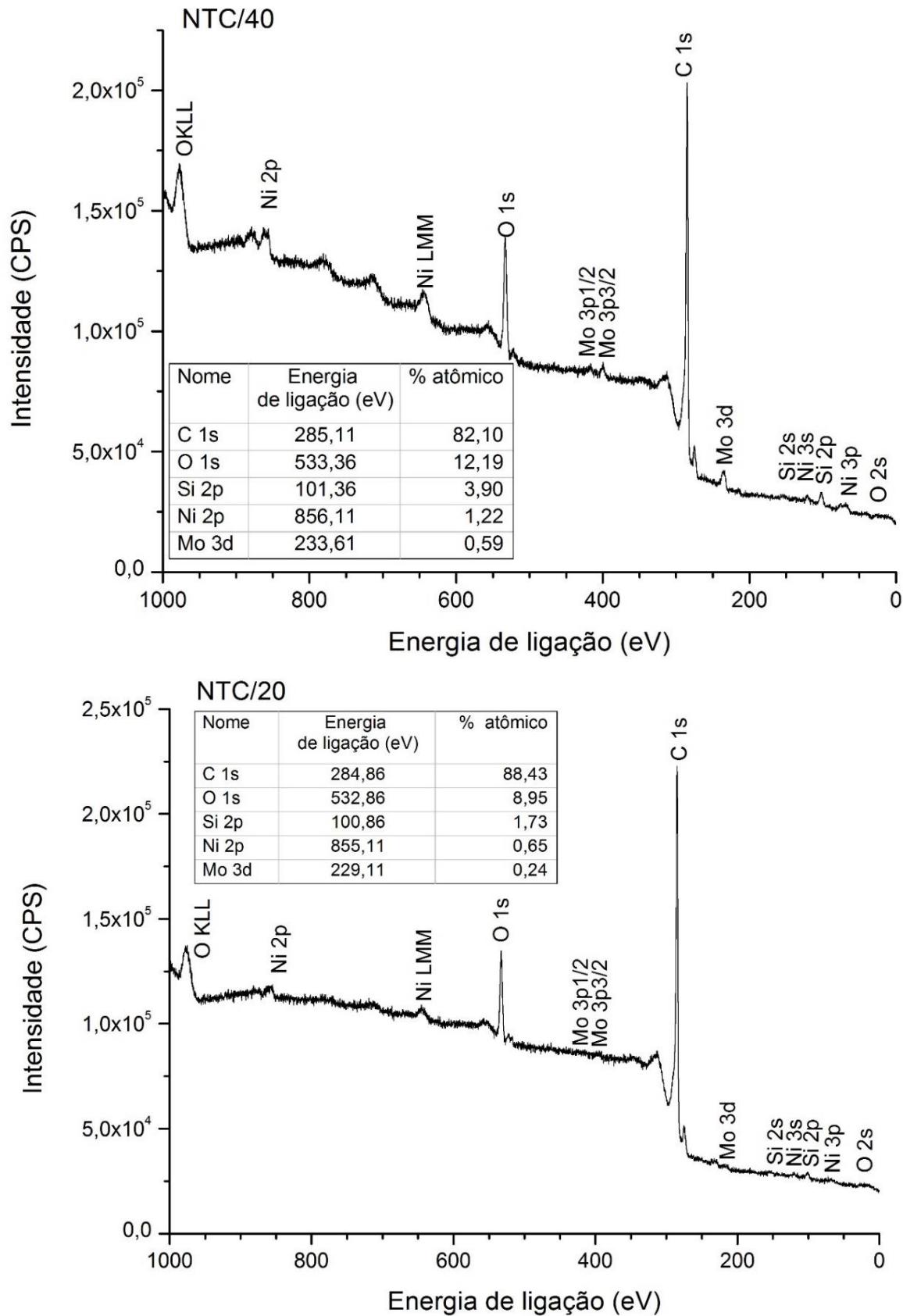
Quanto às amostras de nanotubos de carbono funcionalizados, os espectros de varredura exploratória são apresentados na Figura 19 para os NTCs tratados no plasma somente com argônio e oxigênio, e na Figura 20 para os NTCs tratados no plasma com argônio, oxigênio e nitrogênio. As tabelas dos espectros de varredura exploratória, que contém valores com baixa precisão ($\pm 10\%$), indicam nas amostras tratadas por plasma a presença de silício, também presente na amostra NTC/pristine, e de níquel e molibdênio, elementos provenientes provavelmente de contaminação do reator e do próprio equipamento de medida dos espectros. Conforme esperado, todas as amostras apresentam aumento no percentual atômico de oxigênio após o tratamento no plasma, em comparação com a amostra de nanotubos de carbono pristine.

Figura 18 - Espectro XPS de varredura exploratória para a amostra NTC/Pristine



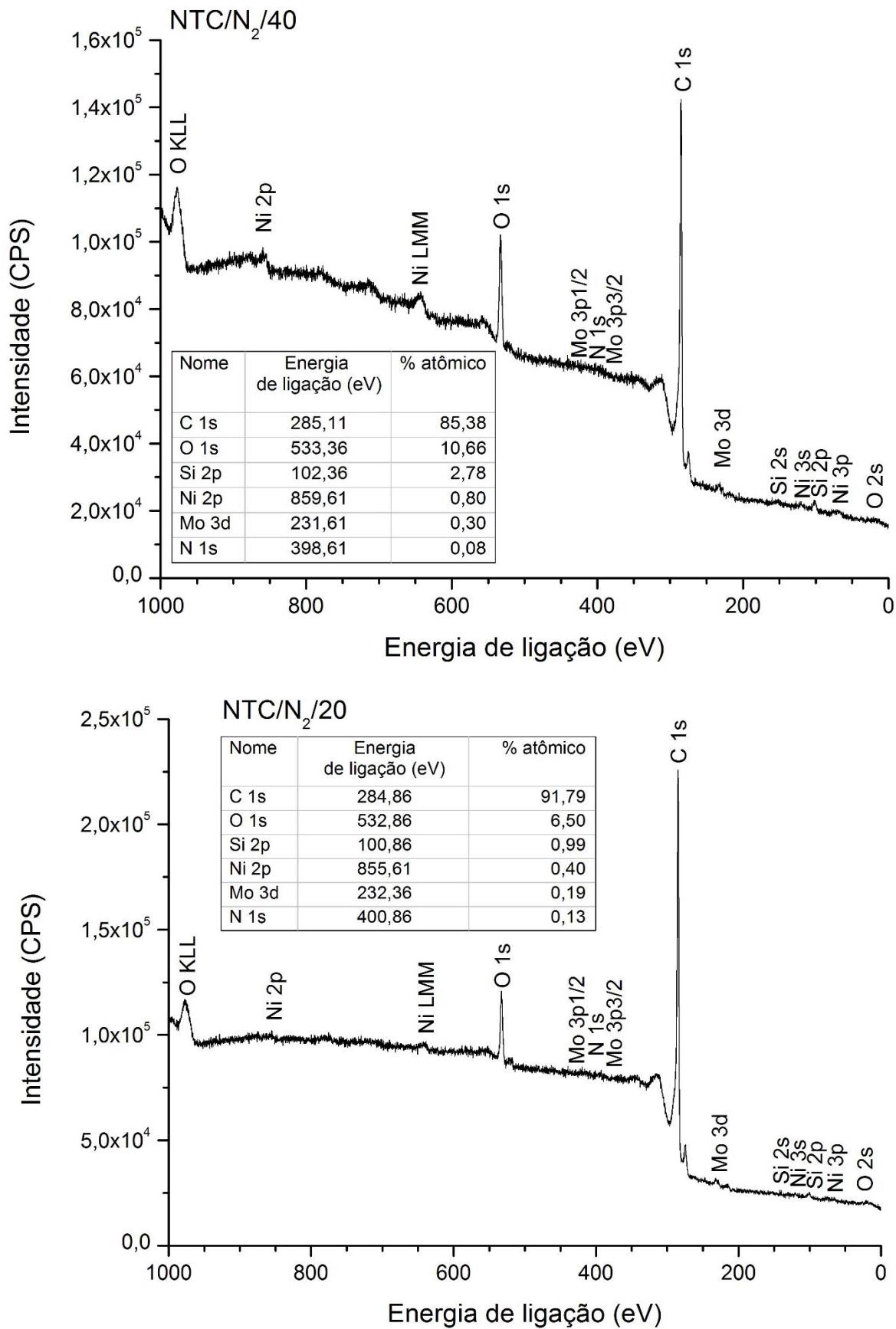
Fonte: A Autora (2017)

Figura 19 - Espectros XPS de varredura exploratório para as amostras NTC/40 e NTC/20



Fonte: A Autora (2017)

Figura 20 - Espectros XPS de varredura exploratória para as amostras NTC/N₂/40 e NTC/N₂/20



Fonte: A Autora (2017)

Dos espectros de alta resolução foram obtidos os tipos de ligações presentes para os elementos carbono, oxigênio e nitrogênio contidos nos NTCs. Os espectros deconvoluídos do carbono (C1s) para as amostras NTC/pristine e NTC/40 são apresentados na Figura 21, sendo que os espectros das demais amostras constam no Apêndice A. Para todos os espectros observa-se que a banda principal tem energia de ligação $\sim 284,6$ eV, relacionada a ligação sp^2 de carbonos, presentes nas paredes dos NTCs (LI et al., 2013). A intensidade desta banda varia com o grau de aromaticidade do sistema e com a intensidade dos picos plasmon $\pi-\pi^*$, que figuram entre ~ 291 e ~ 294 eV. Já a banda em $\sim 285,2$ eV é atribuída às ligações C-H da estrutura mais alifática, correspondente à defeitos da rede hexagonal (carbono sp^3), incluindo também uma pequena contribuição de hidrocarbonetos de contaminação superficial. Na parte da cauda de maior energia de ligação são identificados os grupos oxigenados de éter/álcool (C-O em $\sim 286,4$ eV), de carbonila (C=O em $\sim 287,7$ eV) e de carboxila (O-C=O em $\sim 289,3$ eV) (HUSSEIN, 2016).

Como nas amostras funcionalizadas por plasma a presença de átomos de oxigênio aumenta, o percentual atômico de carbono destas amostras é menor do que para os NTCs pristine, que apresentam aproximadamente 78% de área sp^2 (correspondente às ligações de carbono aromático e plasmons). Sendo assim, para todas as amostras tratadas no plasma observa-se redução no percentual de ligações C=C e aumento no percentual de ligações C-O, C=O e O-C=O em comparação com a amostra NTC/pristine. Esta alteração indica que as ligações C=C são oxidadas e novos grupos oxigenados são inseridos na superfície dos NTCs, o que corrobora com a análise dos resultados do FTIR, apontando a eficiência do plasma em funcionalizar as nanopartículas (CHEN et al., 2009). Da análise dos espectros pode-se obter também que a amostra NTC/40 é que apresenta maior fração de grupos C-O ($\sim 14\%$ contra $\sim 7\%$ da amostra NTC/pristine) e que a amostra NTC/N₂/40 é a que contém maior fração de grupos O-C=O ($\sim 4,6\%$ contra $\sim 1,9\%$ da amostra NTC/pristine), indicando que o tratamento no plasma à 40 W é o que proporciona maior inserção de grupos funcionais oxigenados nos NTCs. Além disso, os resultados de XPS também indicam que as amostras tratadas a 40 W apresentam maior percentual atômico de carbono amorfo do que as demais amostras, o que está de acordo com os resultados de MET e Raman que apresentam, respectivamente, uma camada amorfa mais visível e maior relação I_D/I_G para a amostra NTC/N₂/40. Este comportamento pode indicar que a utilização de potência de 40 W no plasma gera um ambiente mais agressivo que além de inserir grupos funcionais, cria mais defeitos, resultando na formação de uma região de carbono amorfo sobre a superfície dos NTCs.

Os espectros de alta resolução para a banda O1s das amostras NTC/pristine e NTC/40 são apresentados na Figura 22, sendo que os demais espectros constam no Apêndice B. A maior contribuição no espectro é de grupos C-O, com energia de ligação ~532,7 eV (DA SILVA et al., 2015). Contribuem também para esta energia os grupos O-Si, presentes nas amostras tratadas por plasma. Os grupos oxigenados de carbonila (C=O) e carboxila (O-C=O) estão associados às energias ~531,6 eV e ~533,9 eV (HUSSEIN, 2016), respectivamente, e a banda em aproximadamente 535,2 eV refere-se à água quimisorvida nas cavidades dos NTCs (LOOS; NAHORNY; FONTANA, 2013). Devido à presença dos metais níquel e molibdênio nas amostras tratadas por plasma, seus espectros ainda apresentam na parte de energia mais baixa de ligação uma componente de O²⁻ dos grupos O-Ni (Ni³⁺) e O-Mo (Mo⁶⁺).

Quanto à deconvolução da banda N1s, a amostra NTC/N2/20 é a única que apresenta o espectro de alta resolução deste elemento. Neste espectro, apresentado na Figura 23, apenas uma banda aparece, a qual corresponde ao tipo de ligação N-C (~400,1 eV) (HUSSEIN, 2016).

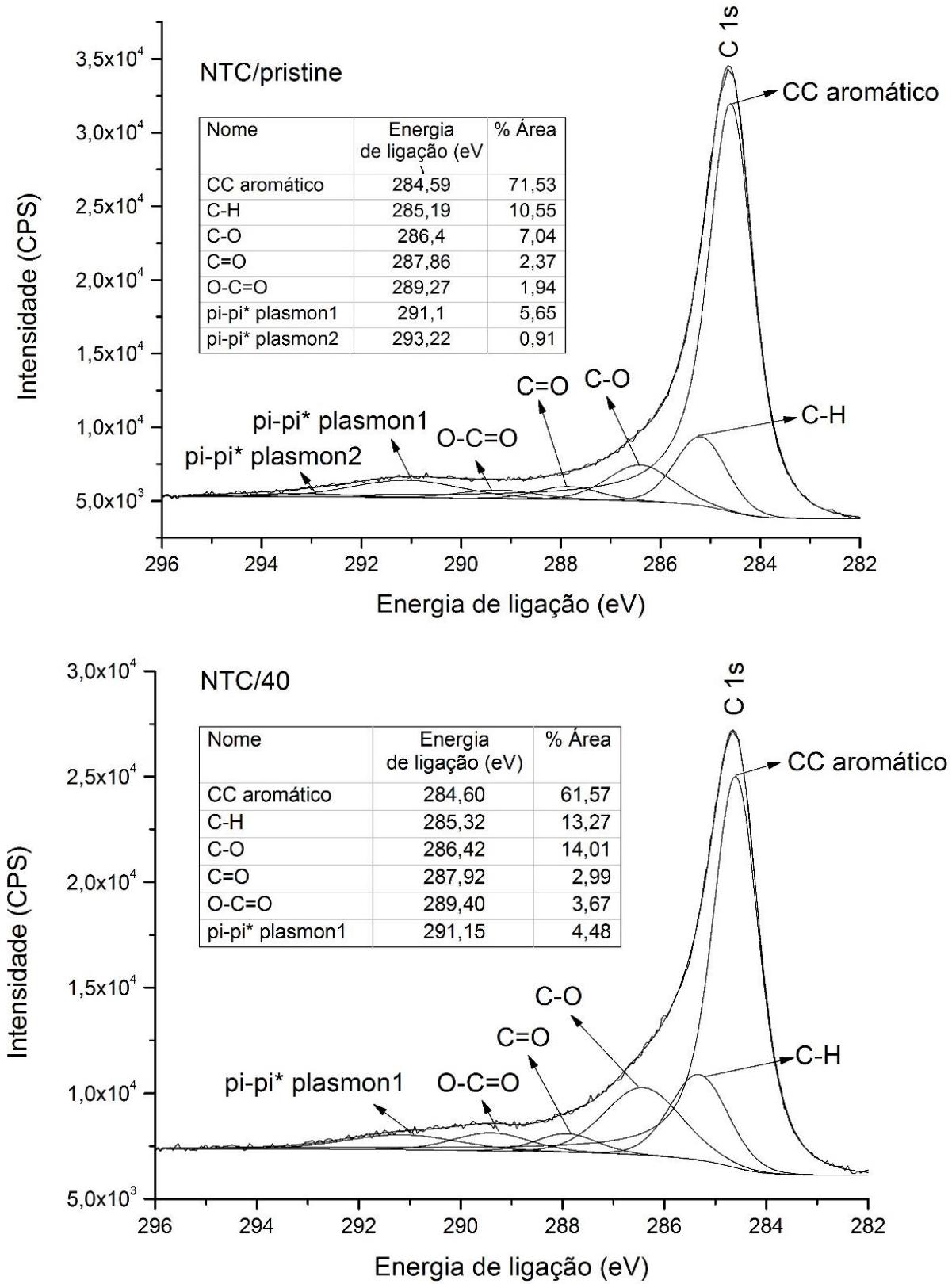
A concentração atômica das amostras foi obtida através dos espectros de alta resolução, com precisão de ±5%, e é apresentada na Tabela 7. Os dados evidenciam que a concentração atômica de oxigênio aumenta com o tratamento por plasma e que a potência de 40 W é a que proporciona maior inserção de átomos de oxigênio na superfície dos NTCs. Outros autores também obtiveram que quanto maior a potência, maior o percentual atômico de oxigênio ligado aos nanotubos de carbono (ALAM; WAN; MCNALLY, 2016; CHEN et al., 2009; FELTEN et al., 2005). Conforme Chen et al. (2009), isso ocorre porque em potências maiores a quantidade de oxigênio ativo aumenta, já que há mais energia e elétrons livres para provocar a dissociação do O₂. Assim, como o oxigênio ativo é altamente reativo, ele interage mais facilmente com a superfície das nanopartículas resultando na oxidação.

Tabela 7 - Composição das amostras de NTCs pristine e funcionalizadas (CCa = CCaromático)

Elementos (%)	Amostras				
	NTC/Pristine	NTC/40	NTC/20	NTC/N ₂ /40	NTC/N ₂ /20
Carbono (C1s)	96,9 (CCa: 71,53)	85,3 (CCa: 61,57)	90,5 (CCa: 67,16)	87,8 (CCa: 63,13)	92,9 (CCa: 68,08)
Oxigênio (O1s)	3,1	14,7	9,5	12,2	7,0
Nitrogênio (N1s)	-	-	-	< 0,1	0,1

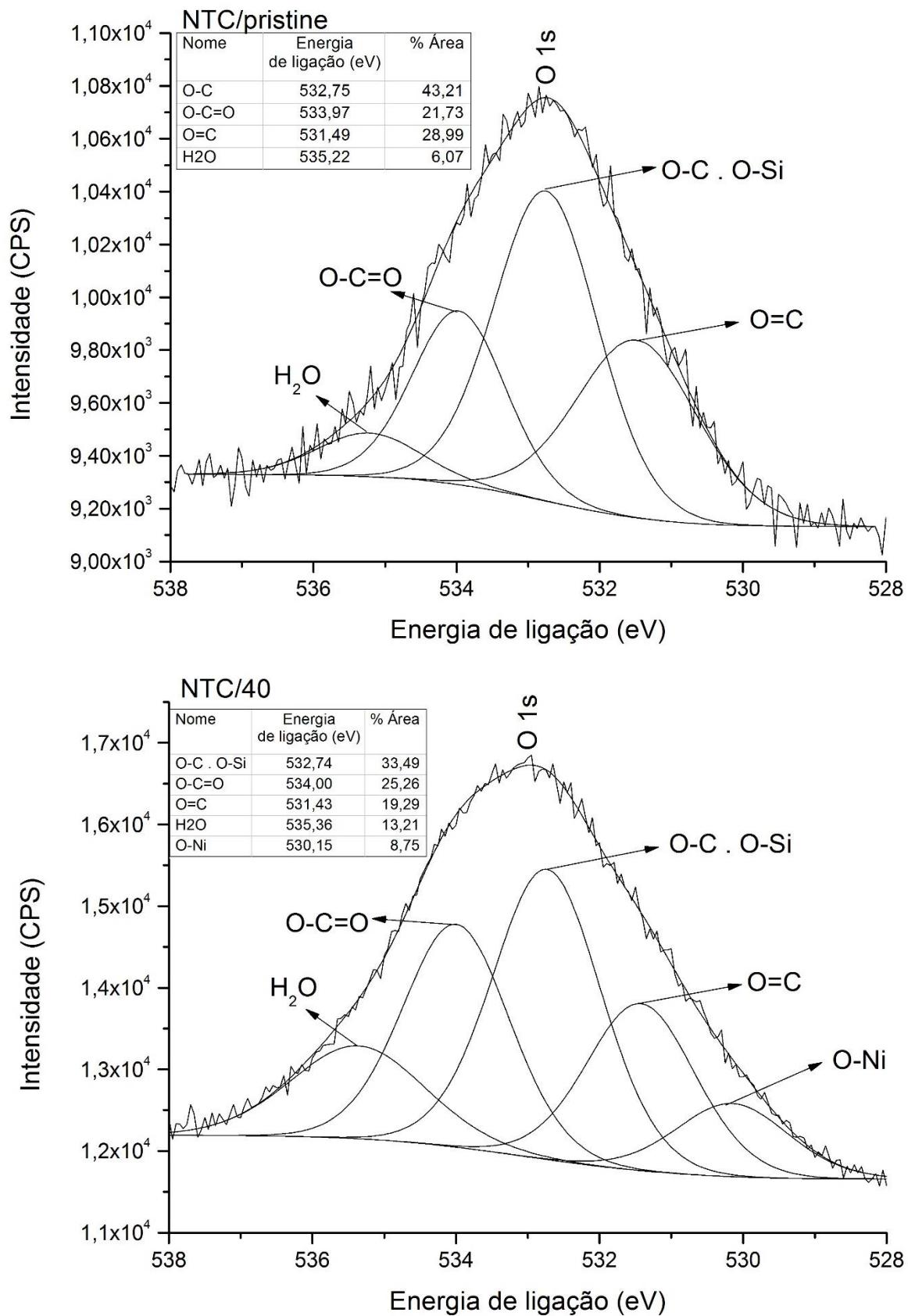
Fonte: A Autora (2017)

Figura 21 - Espectros de alta resolução do carbono para amostras NTC/pristine e NTC/40



Fonte: A Autora (2017)

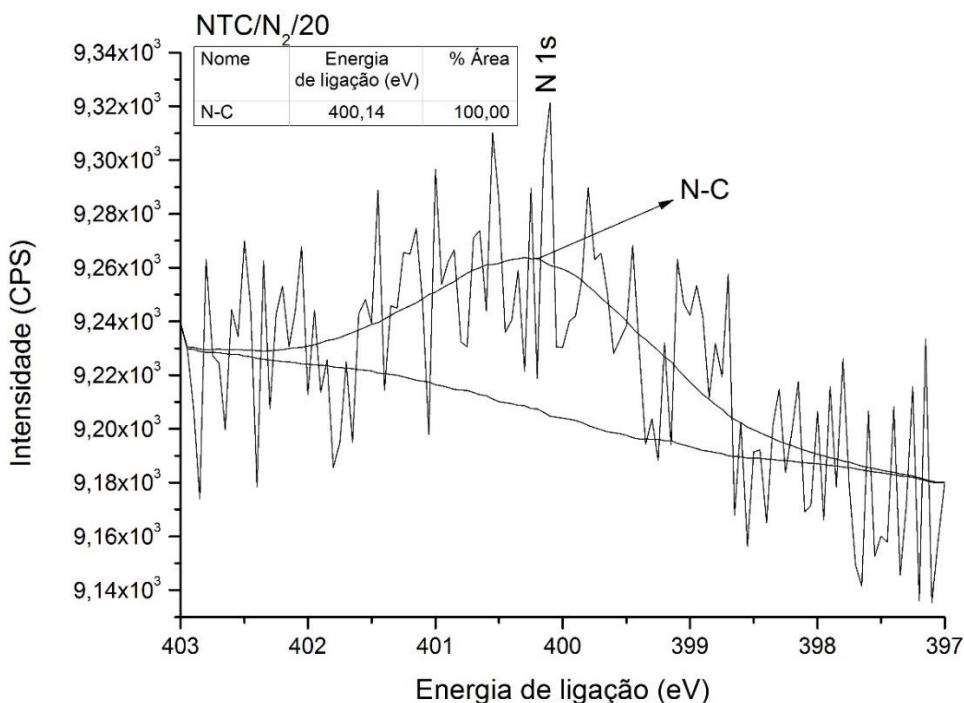
Figura 22 - Espectros de alta resolução do oxigênio para amostras NTC/pristine e NTC/40



Fonte: A Autora (2017)

Quanto às amostras tratadas com nitrogênio, observa-se que o percentual atômico de oxigênio ligado à superfície dos NTCs diminui quando nitrogênio é inserido no tratamento, conforme também observaram Khazaee et al. (2016). Além disso, no tratamento com gás nitrogênio, observa-se uma concentração atômica muito baixa deste elemento inserida nos NTCs, sendo que a amostra NTC/N₂/40 apresenta concentração atômica de apenas 0,08% deste elemento e a amostra NTC/N₂/20 apresenta 0,1%. A baixa inserção de nitrogênio pode ser atribuída a alta instabilidade do grupamento C-N (ROY et al., 2006) cuja ligação pode ter sido rompida dos NTCs no processo de ataque químico do plasma (ÁVILA-ORTA et al., 2013). Diante disso, embora a amostra NTC/N₂/20 não apresente aumento significativo no percentual atômico de nitrogênio em relação à amostra NTC/N₂/40, a pequena diferença nas concentrações atômicas deste elemento pode estar associada à potência do plasma, já que para a potência maior, menos átomos de nitrogênio são inseridos nos NTCs. Assim, a condição de plasma a 40 W pode ser considerada mais agressiva, impedindo a formação e/ou ligação de grupos nitrogenados nos NTCs, o que está de acordo com o trabalho de Chen et al. (2012) que indica que pode haver uma seletividade dos grupos nitrogenados que se mantêm ligados à superfície dos NTCs conforme os parâmetros de plasma utilizados. Note-se que embora a porcentagem de nitrogênio inserida seja pequena essa constatação é importante, pois mostra que é possível a incorporação de nitrogênio através de tratamento por plasma.

Figura 23 - Espectro de alta resolução do nitrogênio da amostra NTC/N₂/20



Fonte: A Autora (2017)

Na Tabela 8 comparam-se os resultados de espectroscopia Raman e de XPS. Observa-se uma inconsistência entre os resultados destas duas caracterizações para a amostra NTC/40, portanto os resultados desta amostra são desconsiderados na discussão a seguir. Analisando as amostras tratadas em atmosfera contendo nitrogênio (NTC/N₂/40 e NTC/N₂/20), observa-se claramente que a relação I_D/I_G é maior para a amostra tratada em 40 W (I_D/I_G = 1,08), comparada com a amostra tratada em 20 W (I_D/I_G = 0,84). Isso está de acordo com os resultados de XPS, os quais indicam que a quantidade em percentual atômico de carbono aromático é maior para a amostra tratada em potência menor. Para as amostras tratadas em mesma potência (NTC/N₂/20 e NTC/20), sendo uma contendo nitrogênio na atmosfera do plasma e outra não, observa-se que os valores da razão I_D/I_G são muito semelhantes, o que corrobora com o fato de que o parâmetro de potência do plasma influencia diretamente no grau de defeitos criados nos NTCs tratados.

Tabela 8 - Comparação dos resultados de Raman e XPS

AMOSTRAS	RAMAN	XPS (%)			
		I _D /I _G	C (1s)	C-C aromático	O (1s)
NTC/Pristine	0,75	96,9	71,53	3,1	6,07
NTC/40	0,76	85,3	61,57	14,7	13,21
NTC/20	0,85	90,5	67,16	9,5	3,36
NTC/N₂/40	1,08	87,8	63,13	12,2	8,80
NTC/N₂/20	0,84	92,9	68,08	7,0	5,77

Fonte: A Autora (2017)

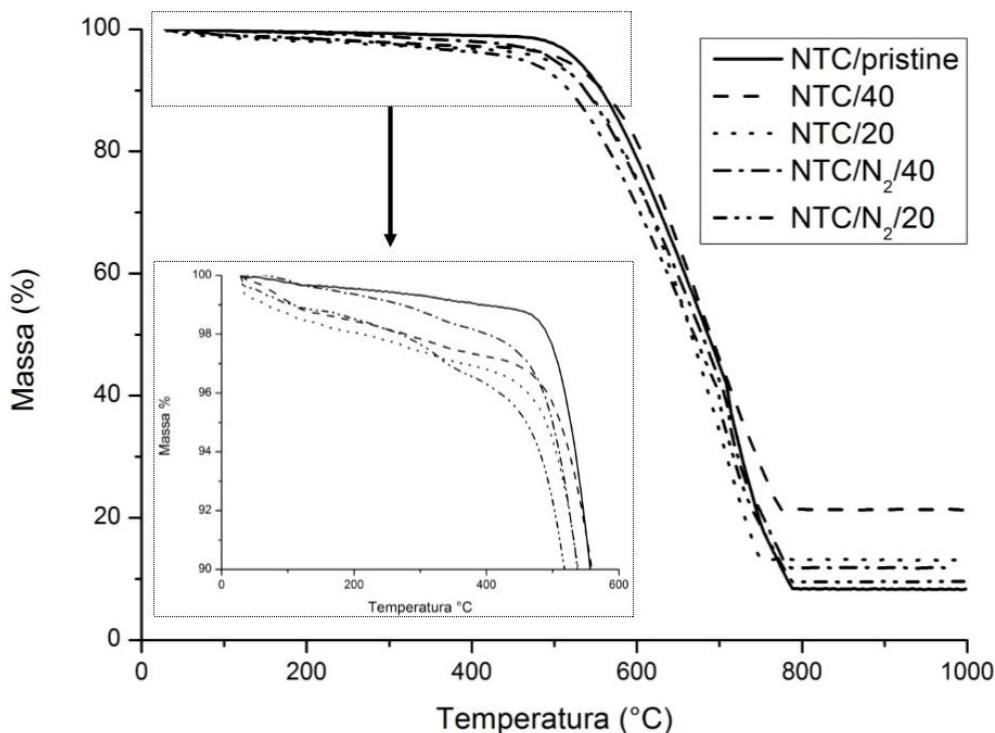
A análise da tabela ainda permite observar que as amostras tratadas em 40 W apresentam maior percentual de oxigênio, entretanto estas amostras apresentam também maior percentual de moléculas de água, as quais podem ter sido adsorvidas na superfície dos nanotubos de carbono devido à umidade do ar ou à contaminação do reator de plasma com umidade residual. No entanto, mesmo considerando a maior adsorção de água, fica evidente que estas amostras estão mais oxidadas que aquelas tratadas em 20 W.

5.2.5 Termogravimetria (TG)

A Figura 24 mostra o perfil das curvas termogravimétricas para todas as amostras de NTC. A região em destaque evidencia os dois primeiros eventos térmicos, que ocorrem na

região de 0 a 600 °C. Para os NTCPMs pristine há somente dois eventos térmicos, enquanto que para as demais amostras há três eventos térmicos.

Figura 24 - Curvas termogravimétricas para os NTCs pristine e tratados por plasma



Fonte: A Autora (2017)

Todas as amostras de NTCPMs apresentaram um primeiro evento térmico comum anterior a 100 °C, que está associado à perda de umidade presente nos nanotubos de carbono (DA SILVA et al., 2015). A amostra pristine também apresenta perda de massa (0,4%) nessa região de temperatura devido à decomposição de grupos funcionais oxigenados, inclusive moléculas de água, e impurezas provenientes do processo de fabricação (BELLO, 2015).

O evento térmico adicional que aparece nas amostras tratadas por plasma, e não está presente na curva termogravimétrica da amostra NTC/pristine, ocorre em temperaturas inferiores a 400 °C e está associado com o desligamento ou fragmentação de grupos oxigenados e/ou carbonos amorfos anteriormente ligados à superfície dos NTCs (MURPHY; PAPAKONSTANTINOU; OKPALUGO, 2006; SILVA et al., 2012; VUKOVIĆ et al., 2009). Para outros autores (ALLEGRI et al., 2016; ARAUJO et al., 2016) a perda de massa nesta região de 180 a 400 °C (NTC/40 ~2,6%, NTC/20 ~3,0%, NTC/N₂/40 ~1,8% e NTC/N₂/20 ~3,4%) pode estar relacionada diretamente com a remoção de grupos carboxílicos. Conforme informações do XPS, as amostras tratadas a 40 W são as que mais contém grupos oxigenados,

sendo que a amostra NTC/N₂/40 é a que apresenta maior percentual atômico de grupos carboxílicos. No entanto, ao contrário do esperado, para estas duas amostras, especialmente para a amostra NTC/N₂/40, a perda de massa na região de temperatura até 400 °C foi menor do que para as demais amostras tratadas no plasma. Isto pode indicar que a região amorfa sobre a superfície dos NTCs, indicada pelo MET na Figura 17, refere-se a uma camada oxidada, o que corrobora com os resultados de XPS, que é termicamente estável.

As curvas de DTG, apresentadas no Apêndice C, foram utilizadas para obter a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}), a temperatura para a qual a perda de massa é máxima (T_{pico}) e a temperatura final do evento térmico (T_{endset}). Para a amostra pristine ocorre um segundo evento térmico entre 572 °C (T_{onset}) e 816 °C (T_{endset}), com degradação máxima em 644 °C (T_{pico}). Este evento térmico é característico da decomposição de NTCPMs, ou seja, degradação do esqueleto grafítico dos nanotubos (SILVA et al., 2012). Para as amostras tratadas por plasma, a degradação de massa nesta região de temperatura corresponde ao terceiro evento térmico, também associado à decomposição do esqueleto grafítico dos NTCPMs. Em relação à amostra pristine, para as amostras tratadas por plasma, em geral, houve diminuição das temperaturas de início (T_{onset}) e fim (T_{endset}) de degradação e da temperatura para a qual a degradação em massa é máxima (T_{pico}), como mostra a Tabela 9. A redução na temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) do esqueleto grafítico indica redução da estabilidade térmica dos nanotubos de carbono tratados por plasma. Além disso, a redução na temperatura de degradação máxima (T_{pico}) indica que a taxa de decomposição dos NTCPMs aumentou, sendo mais um indicativo de redução de estabilidade térmica. Esses efeitos podem ser resultado da presença de grupos funcionais que aceleram a taxa de decomposição dos NTCs, já que a decomposição se inicia preferencialmente a partir dos sítios em que se ligaram os grupos funcionais (NAIR et al., 2015).

Tabela 9 - Temperaturas de degradação do esqueleto grafítico dos NTCPMs pristine e tratados por plasma

AMOSTRA	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)
NTC/Pristine	572	644	816
NTC/40	566	670	780
NTC/20	570	627	756
NTC/N₂/40	557	627	797
NTC/N₂/20	548	603	800

Fonte: A Autora (2017)

A análise dos resultados das caracterizações dos nanotubos de carbono, comprova que para todas as amostras tratadas no plasma ocorreu a funcionalização dos NTCPMs, sendo que foi identificada a presença de grupos éter/álcool, carbonila e carboxila, os quais colaboraram na melhora da dispersão dos NTCPMs e provocaram uma redução da estabilidade térmica das nanopartículas em comparação com a amostra pristine. Observou-se também que as amostras tratadas no plasma a 40 W são as que mais incorporaram oxigênio na superfície dos NTCs, ao mesmo tempo em que são essas amostras que mais contém defeitos e carbono amorfo. Por outro lado, quando se utiliza no plasma a mistura de gases de oxigênio e nitrogênio, a concentração atômica de oxigênio diminui na superfície dos NTCs em relação às amostras tratadas somente com oxigênio. Quanto à ligação de nitrogênio na superfície dos NTCs, a concentração atômica máxima alcançada é de 0,1%, obtida no caso em que a potência do plasma é de 20 W.

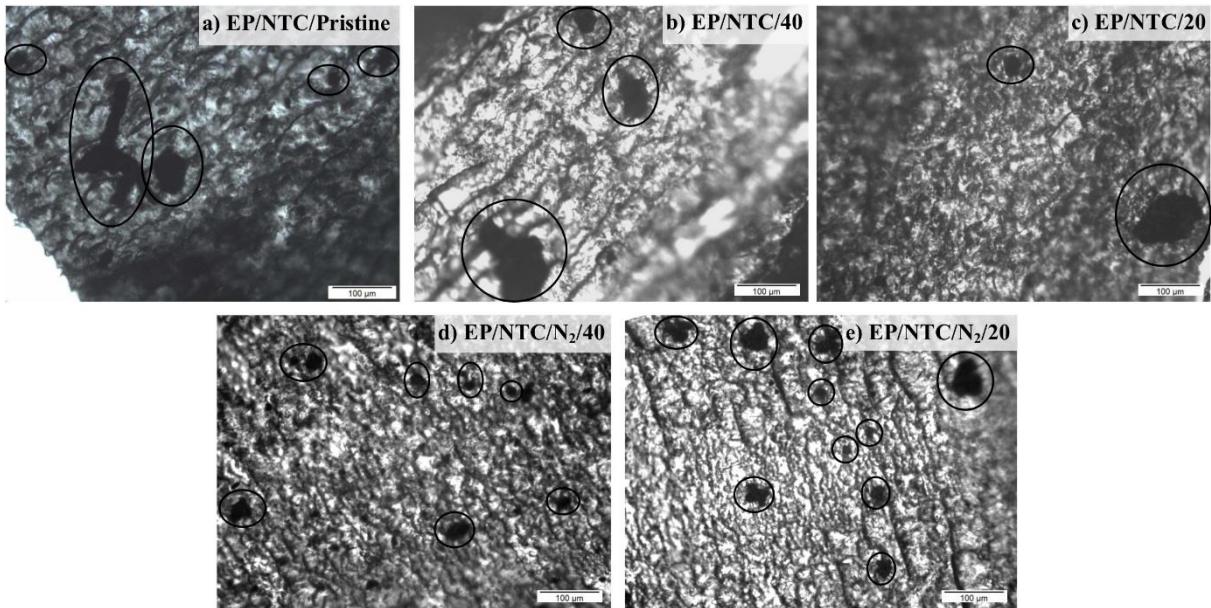
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos sintetizados com matriz epóxi e NTCPMs pristine e funcionalizados por plasma foram analisados por Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG) e Nanoindentação. A resina pura de epóxi também foi caracterizada, exceto através de microscopia. As caracterizações foram feitas com objetivo de avaliar a dispersão das nanopartículas na matriz e analisar as alterações provocadas pelos NTCs nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos formados.

5.3.1 Caracterização Morfológica

A morfologia dos nanocompósitos foi avaliada através de Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Transmissão. As imagens dos nanocompósitos obtidas por microscopia ótica são apresentadas na Figura 25. As manchas pretas, contidas nos círculos pretos, indicam os aglomerados de nanotubos de carbono ao longo da matriz do nanocompósito. De modo geral, os nanotubos de carbono apresentam-se mal dispersos, mas bem distribuídos na matriz epoxídica, sendo que a dispersão melhora para os nanocompósitos em que os NTCs foram tratados no plasma com a presença de gás nitrogênio.

Figura 25 - Imagens do microscópio ótico para os nanocompósitos a) EP/NTC/Pristine, b) EP/NTC/40, c) EP/NTC/20, d) EP/NTC/N₂/40, e) EP/NTC/N₂/20. Barras indicam 100µm



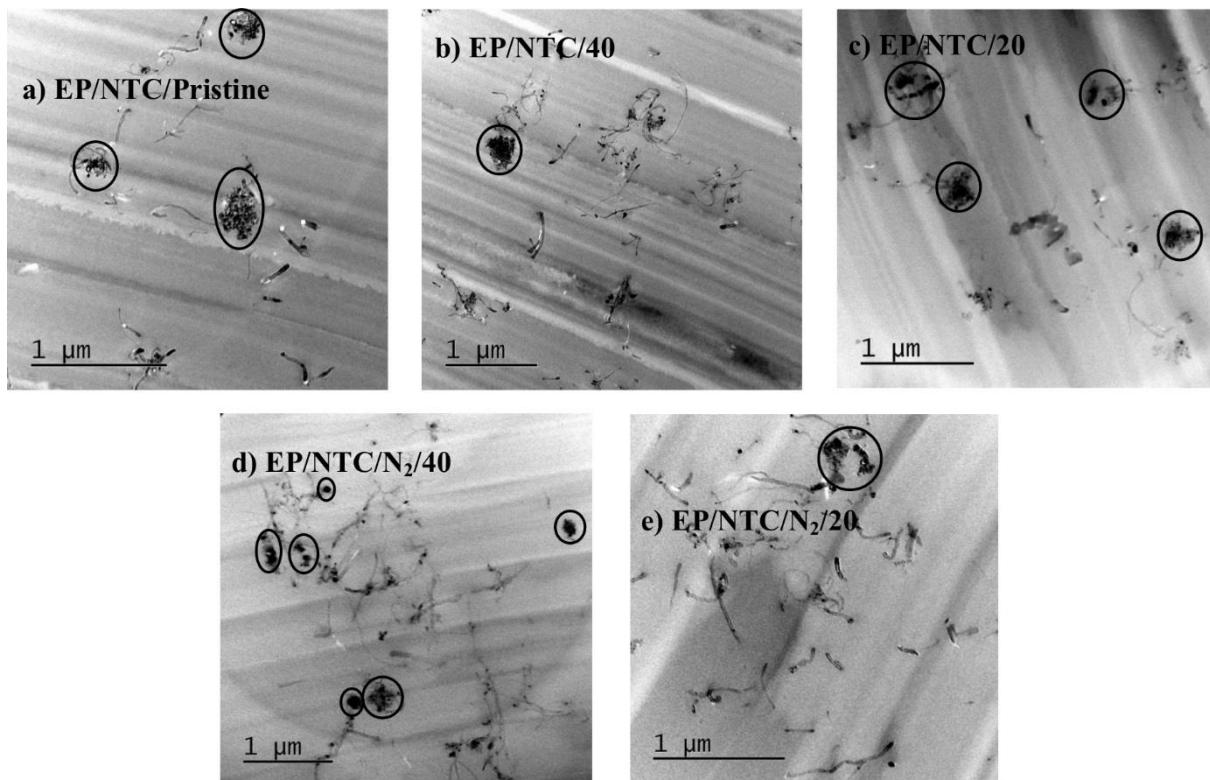
Fonte: A Autora (2017)

A dispersão global dos aglomerados na matriz não tem significativa melhora para as amostras EP/NTC/40 e EP/NTC/20 em relação à amostra EP/NTC/Pristine. Para estas três amostras as imagens revelam aglomerados de tamanhos similares ao longo da matriz epoxídica. Já para as amostras cujos NTCs foram tratadas com nitrogênio (Figura 25d e Figura 25e) é possível observar que os aglomerados são menores e apresentam-se bem distribuídos na matriz. Nota-se ainda que há um leve aumento do tamanho dos aglomerados para a amostra EP/NTC/N₂/20 em relação à amostra EP/NTC/N₂/40. Contudo, a comparação entre as imagens indica uma melhora na dispersão global dos NTCs funcionalizados em relação à amostra EP/NTC/Pristine, visto que há uma redução do tamanho dos aglomerados e uma melhor distribuição destes na matriz. Conforme Lopes et al., (2014), Lopes et al. (2016) e Farahani et al. (2012) esta melhoria é indicativo da ação de grupos funcionais ligados aos NTCs, os quais previnem tanto a formação de aglomerados quanto a agregação destes aglomerados entre si.

A Figura 26 apresenta as imagens obtidas do MET que corroboram com o que foi observado por microscopia ótica. Os aglomerados de nanotubos de carbono são apresentados dentro dos círculos pretos. Para a amostra EP/NTC/Pristine (Figura 26a) aparecem aglomerados de nanotubos de carbono e apenas alguns NTCs dispersos na matriz. Para a amostra EP/NTC/40 (Figura 26b) também há aglomerados, mas a quantidade de NTCs dispersos parece aumentar. Já para a amostra EP/NTC/20, (Figura 26c), a quantidade de aglomerados é comparável à da amostra EP/NTC/Pristine, além de que a quantidade de NTCs dispersos da amostra EP/NTC/20

parece diminuir em relação à amostra EP/NTC/40, da Figura 26b. Isto pode indicar que as mudanças provocadas nos NTCs pelo tratamento no plasma à 20 W e somente com oxigênio não foram suficientemente significativas de modo a resultar em melhora efetiva da dispersão.

Figura 26 - Imagens do MET para os nanocompósitos a) EP/NTC/Pristine, b) EP/NTC/40, c) EP/NTC/20, d) EP/NTC/N₂/40, e) EP/NTC/N₂/20



Fonte: A Autora (2017)

A imagem da amostra EP/NTC/N₂/40, da Figura 26d, apresenta aglomerados menores em relação às outras amostras e, tanto os aglomerados quanto os NTCs dispersos estão mais bem distribuídos ao longo da matriz do nanocompósito. Para a amostra EP/NTC/N₂/20 os aglomerados são maiores que os da amostra EP/NTC/N₂/40, mas ao mesmo tempo os NTCs dispersos apresentam distribuição ainda melhor do que para as demais amostras. Segundo Kim et al. (2012), Jagtap e Ratna (2013) e Nair et al. (2015), a melhora na dispersão para as amostras de nanocompósitos com nanotubos de carbono funcionalizados pode ser provocada por forças repulsivas de Van der Waals, resultantes de grupos funcionais ligados aos NTCs, que dificultam a formação dos aglomerados. Para as amostras EP/NTC/N₂/40 e EP/NTC/N₂/20 a significativa melhora na dispersão pode estar associada à presença de nitrogênio, mesmo que sua concentração atômica seja baixa, já que, segundo os dados do XPS, a concentração de oxigênio destas amostras diminui em relação às mesmas amostras tratadas sem nitrogênio. Outros autores

também atribuíram a melhora na dispersão de NTCs em nanocompósitos de epóxi à presença de grupos funcionais nitrogenados (CHEN et al., 2008; CHEN et al., 2013; NAIR et al., 2015; RITTS et al., 2011), sendo que quando comparados os resultados de dispersão para NTCPMs oxidados e nitrogenados, as nanopartículas com grupos nitrogenados apresentaram melhor dispersão na matriz epóxi (CHEN et al., 2008).

Note-se ainda que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 26) estão de acordo com as imagens de microscopia ótica (Figura 25), uma vez que a comparação entre as imagens obtidas pelos dois tipos de microscopia resulta em análises similares. Delas se infere que os NTCs estão bem distribuídos e mal dispersos, sendo que esta configuração melhora para os nanocompósitos com NTCs funcionalizados, e que a dispersão é melhor para as amostras nas quais os NTCs foram tratados com nitrogênio.

5.3.2 Propriedades Térmicas

Para avaliar as propriedades térmicas, os nanocompósitos foram submetidos à Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG). As temperaturas de transição vítreia das amostras, contidas na Tabela 10, foram obtidas na inflexão das curvas de segundo aquecimento do DSC, sendo a precisão do equipamento de medida de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Todos os nanocompósitos apresentaram queda da temperatura de transição vítreia em relação à matriz pura. Considerando o erro de medida do equipamento, pode-se indicar que a redução na T_g foi de cerca de 10°C para todos os nanocompósitos, exceto para a amostra EP/NTC/20 que apresenta redução de aproximadamente 30°C na T_g . Reduções na T_g para nanocompósitos de epóxi e NTCs também foram relatadas por Miyagawa e Drzal (2004), Fidelus et al. (2005), Tao et al. (2006), Theodore et al. (2011), Jagtap e Ratna (2013), Opelt et al. (2015) e Bello (2015).

Tabela 10 - Temperaturas de transição vítreia para o epóxi e os nanocompósitos

Amostra	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
EP	133
EP/NTC/Pristine	120
EP/NTC/40	117
EP/NTC/20	102
EP/NTC/N_2/40	118
EP/NTC/N_2/20	122

Fonte: A Autora (2017)

A queda na temperatura de transição vítreia pode ser resultado da atuação dos NTCPMs como limitadores estéricos. Como no processo de síntese dos nanocompósitos os NTCPMs são inseridos junto à matriz antes da inserção do agente de cura, pode ter ocorrido adsorção de moléculas de epóxi na superfície das nanopartículas, sendo que tais moléculas não reagiram posteriormente com o agente de cura, provocando uma relação não-estequiométrica de mistura (MIYAGAWA; DRZAL, 2004). Além disso, a redução da T_g pode ser ainda resultado do rompimento das ligações cruzadas da matriz, em regiões de contato com os NTCPMs, o que aumenta a dinâmica das moléculas poliméricas (PUTZ et al., 2008). A presença dos nanotubos de carbono pode ainda ter provocado uma redução das forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas, por favorecer o aumento da distância entre elas (TAO et al., 2006). Analogamente à redução da densidade de ligações cruzadas, a redução das forças intermoleculares aumenta a mobilidade das cadeias e provoca uma redução da temperatura de transição vítreia.

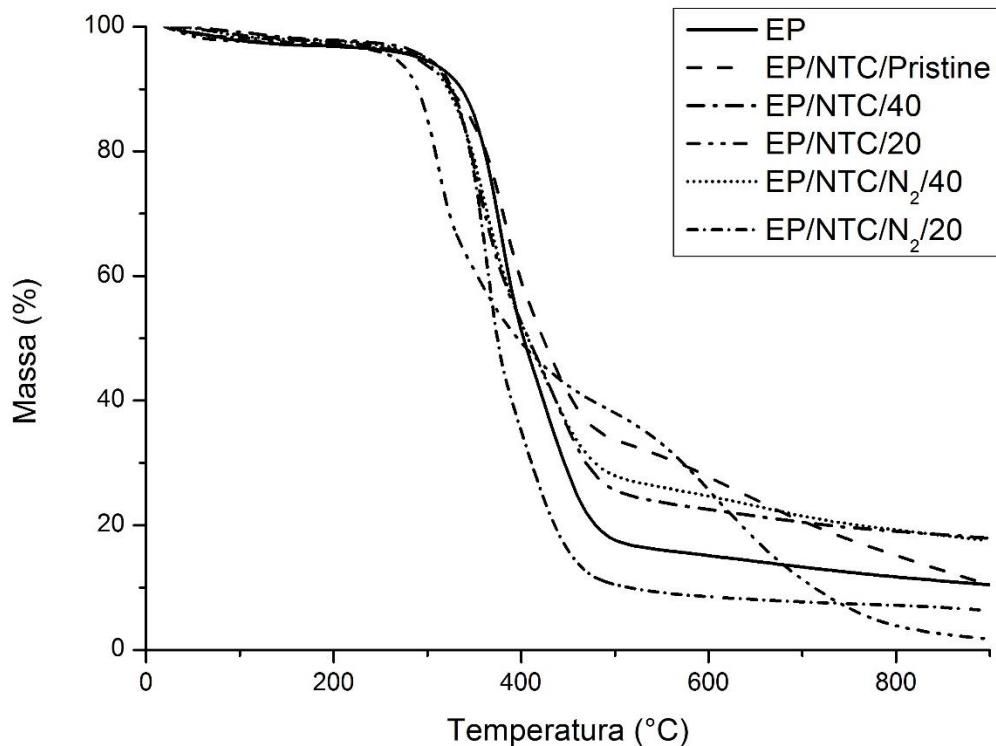
Comparando-se somente os nanocompósitos produzidos com nanotubos de carbono funcionalizados por plasma, observa-se um leve aumento de T_g para a amostra EP/NTC/N₂/20 e uma brusca redução de T_g , de mais de 15 °C, para a amostra EP/NTC/20. Com relação à amostra EP/NTC/N₂/20, o aumento da temperatura de transição vítreia pode estar relacionado à presença de nitrogênio na superfície dos NTCs, já que os grupos funcionais que contém este elemento reagem mais fortemente com a matriz epóxi e podem agir mais eficientemente na redução da mobilidade das cadeias poliméricas (CHEN et al., 2008; CIECIERSKA et al., 2013). Essa consideração está de acordo com o resultado obtido do XPS, que indica a presença de ligação C-N nos nanotubos de carbono da amostra EP/NTC/N₂/20.

Quanto à redução da temperatura de transição vítreia para a amostra EP/NTC/20, esse resultado pode ser indicativo de uma interação muito fraca entre a matriz e os nanotubos de carbono (TAO et al., 2006; OPELT et al., 2015) e/ou de uma má dispersão dos NTCs na matriz (YANG et al., 2012), as quais aumentam o volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas, provocando a queda da T_g . Contudo, a redução de 30 °C em relação à matriz pura parece muito elevada, sendo necessário investigar melhor o comportamento desta amostra.

As propriedades térmicas do epóxi e dos nanocompósitos também foram avaliadas por termogravimetria (TG), sendo que as curvas termogravimétricas destas amostras são apresentadas na Figura 27 e as curvas de DTG são apresentadas no Apêndice D. Todas as amostras possuem pelo menos dois eventos térmicos de degradação, sendo que a amostra EP/NTC/20 é a única que possui um terceiro evento térmico, entre 500 e 800 °C. O primeiro evento térmico, que ocorre até temperatura próxima de 200 °C, é comum para todas as amostras

e resulta em uma pequena perda de massa, correspondente à perda de umidade (DA SILVA, 2014; DA SILVA; DOS SANTOS; PEZZIN, 2013).

Figura 27 - Curvas termogravimétricas para o epóxi e os nanocompósitos



Fonte: A Autora (2017)

Acima de 275 °C ocorre o segundo evento térmico, também comum a todas as amostras, para o qual as perdas de massa observadas correspondem à decomposição térmica da matriz epoxídica (DA SILVA; DOS SANTOS; PEZZIN, 2013). Conforme apresentado na Tabela 11, todas as amostras de nanocompósitos apresentaram redução da temperatura de início de degradação térmica (T_{onset}) em relação à amostra de epóxi puro. O mesmo ocorreu com relação à temperatura de degradação máxima (T_{pico}), exceto para a mostra NC/NTC/Pristine. Geralmente, para polímeros termofixos a temperatura de degradação máxima (T_{pico}) está relacionada com a densidade de ligações cruzadas, de modo que a redução desta temperatura pode indicar redução da densidade de ligações cruzadas (MIYAGAWA; DRZAL, 2004). Assim, para as amostras de nanocompósitos, os NTCs podem ter agido como impedimento estérico na matriz epoxídica, como já discutido para os resultados obtidos do DSC, alterando a razão estequiométrica entre resina e agente de cura e provocando a redução da densidade de ligações cruzadas, o que resultou em redução da temperatura de início de degradação térmica

(T_{onset}) e aumento da taxa de degradação, ou seja, redução da temperatura de degradação máxima (T_{pico}).

Tabela 11 - Temperaturas de degradação para o epóxi e para os nanocompósitos

AMOSTRA	T_{onset} (°C)	T_{pico} (°C)	T_{endset} (°C)
EP	342	379	474
EP/NTC/Pristine	328	382	469
EP/NTC/40	320	352	481
EP/NTC/20	283	309	348
EP/NTC/N₂/40	322	362	476
EP/NTC/N₂/20	335	364	454

Fonte: A Autora (2017)

O terceiro evento térmico presente para a amostra EP/NTC/20 pode indicar uma segunda etapa de decomposição do epóxi. Como esta amostra possui baixa densidade de ligações cruzadas em relação às demais amostras, ela pode ter apresentado duas regiões no interior do material, sendo uma mais estável termicamente, na qual há maior densidade de ligações cruzadas, e outra menos estável, na interface com os NTCs onde a densidade de ligações cruzadas é menor. Desta forma, sugere-se que pode ter ocorrido a decomposição do epóxi primeiro na região com baixa densidade de ligações cruzadas, precedida da decomposição da região com mais ligações cruzadas. No entanto, esta amostra pode ser considerada como fora do padrão, pois os resultados das outras caracterizações também apresentaram valores muito distantes do esperado e discrepantes em relação às demais amostras, sendo necessário análise mais aprofundada e/ou repetição de síntese e caracterização da amostra.

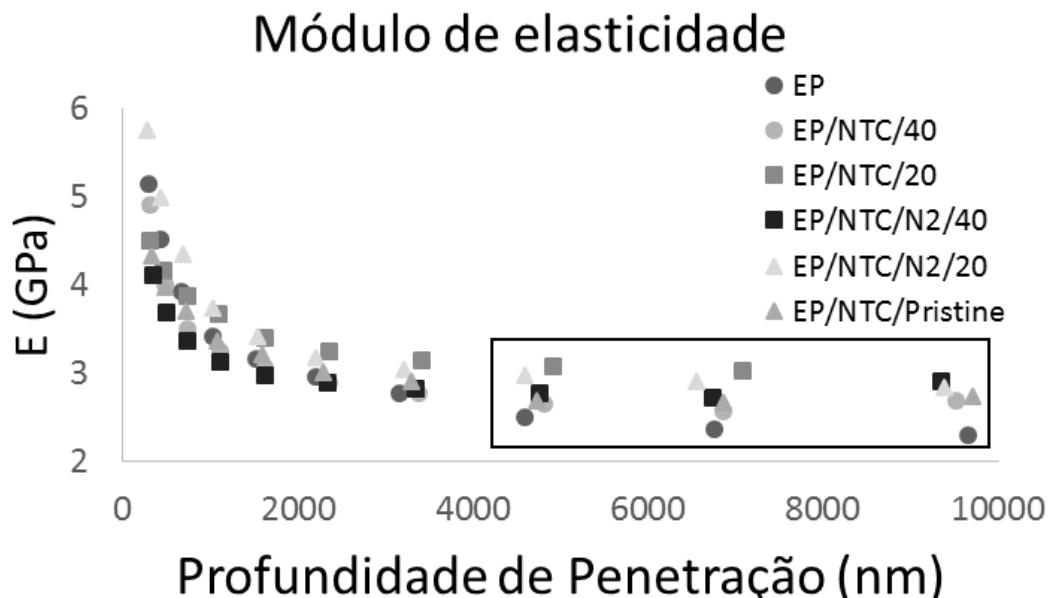
A redução das temperaturas de início de degradação térmica (T_{onset}) e temperatura de degradação máxima (T_{pico}) indicam também redução de estabilidade térmica dos nanocompósitos em relação à matriz pura (JAGTAP; RATNA, 2013). A redução de estabilidade térmica é um indicativo de má dispersão e baixa interação entre a matriz e as nanopartículas (TERZOPOULOU et al., 2016). Dentre as amostras de nanocompósitos, a amostra EP/NTC/N₂/20 é a que apresenta menor redução de estabilidade térmica em relação à matriz pura. Assim, esse resultado sugere que dentre os demais nanocompósitos, a amostra EP/NTC/N₂/20 é a que apresenta a melhor dispersão dos nanotubos de carbono na matriz, o que está de acordo com a caracterização morfológica dos nanocompósitos, e a melhor interação

entre a matriz e os NTCs, provavelmente incrementada pela presença de ligações C-N nos NTCPMs, indicadas pelo XPS, e que aumentam a interação entre as fases no nanocompósito.

5.3.3 Propriedades Mecânicas

O módulo de elasticidade e a nanodureza do epóxi e dos nanocompósito foram medidos por nanoindentação. Foram realizadas 9 indentações com 10 carregamentos, sendo que as médias dos valores foram obtidas dos três últimos pontos da curva, que representam as maiores penetrações, para os quais a curva tende a um comportamento assintótico. A Figura 28 mostra as curvas de módulo de elasticidade em função da profundidade de penetração do indentador. Os pontos inseridos na área em destaque do gráfico compõem a região assintótica da curva.

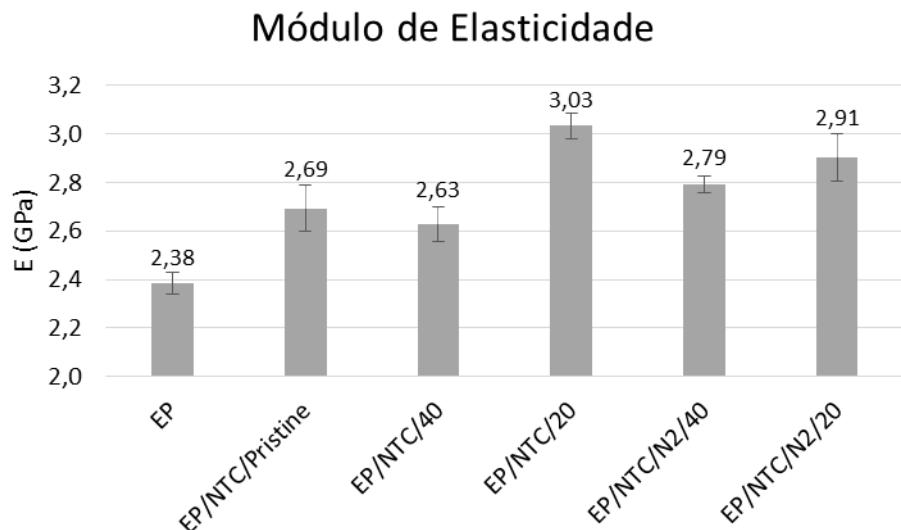
Figura 28 - Curvas de módulo de elasticidade *versus* profundidade de penetração indicando os pontos da curva que compõem a região assintótica



Fonte: A Autora (2017)

A Figura 29 apresenta os resultados de módulo de elasticidade para todas as amostras. É possível observar que os nanocompósito apresentaram aumento no valor desta propriedade mecânica com relação à matriz pura. Além disso, as amostras EP/NTC/20, EP/NTC/N₂/40 e EP/NTC/N₂/20 também apresentaram aumento em relação à amostra EP/NTC/Pristine, sendo que apenas a amostra EP/NTC/40 não apresentou alteração significativa no valor do módulo de elasticidade em relação à amostra com nanotubos de carbono não funcionalizados.

Figura 29 - Gráfico do módulo de elasticidade do epóxi e dos nanocompósitos



Fonte: A Autora (2017)

Visto que as alterações no módulo de elasticidade são função da interação entre matriz e nanopartícula e da dispersão das nanopartículas na matriz, essas características podem justificar as mudanças obtidas nesta propriedade. A amostra EP/NTC/20 é a que apresenta maior aumento do módulo de elasticidade. No entanto, da caracterização morfológica observa-se que esta amostra não apresentou melhorias significativas na dispersão e distribuição dos NTCs em relação à amostra EP/NTC/Pristine, e além disso as caracterizações da amostra NTC/20 não indicam a melhor condição de funcionalização. Ainda, a análise das propriedades térmicas da amostra EP/NTC/20 aponta redução de mais de 15 °C na T_g em relação aos outros nanocompósitos, de modo que com o aumento da mobilidade seria esperada uma redução da rigidez do material. Deste modo, o aumento de 27% no módulo de elasticidade desta amostra não indica a condição de toda a amostra, mas somente da região indentada, sendo provável que a indentação tenha sido realizada sobre uma região de aglomerado de NTCs, como também sugeriu Opelt (2013).

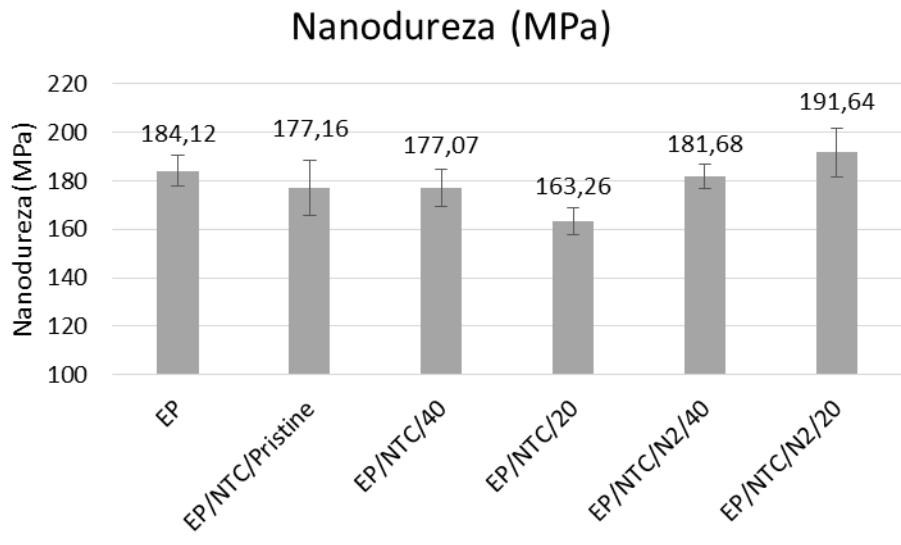
Assim, a amostra EP/NTC/N₂/20 pode ser considerada a que apresentou maior incremento no módulo de elasticidade, correspondendo a um aumento de 22% em relação ao epóxi puro. O aumento do módulo de elasticidade está diretamente ligado ao aumento de interação entre matriz e nanopartículas, o qual pode ser incrementado pelos grupos funcionais ligados à superfície dos NTCs. No entanto, os resultados do XPS indicam que a amostra NTC/N₂/20 não é a que mais contém grupos funcionais oxigenados, corroborando com o indicado por Felten et al. (2005) de que alta concentração de oxigênio na superfície dos NTCs não garante necessariamente melhoria na interação com a matriz polimérica. Assim, a razão

para a melhor interação entre NTCPMs e a matriz epóxi pode estar mais associada à presença de átomos de nitrogênio ligados aos NTCs, os quais aumentam a interação entre as fases do nanocompósito, conforme também indicaram outros autores (CHEN et al., 2014; MA et al., 2010; SHEN et al., 2007; SHIREN et al., 2006). Segundo Ma et al. (2010), os grupos nitrogenados ligados aos NTCs podem reagir com os grupos epoxídicos da matriz resultando em reações de abertura de anel e subsequente formação de ligações cruzadas, o que leva ao aumento de interação entre as fases devido à presença de fortes ligações covalentes. Desta forma, o aumento da interação dos NTCPMs com a matriz epoxídica está associado à presença de ligações C-N nesta amostra, conforme indicam os resultados de XPS, as quais possibilitam melhorar a eficiência na transferência de tensões, aumentando o módulo de elasticidade. Além disso, a melhora na dispersão e distribuição dos NTCs da amostra EP/NTC/N₂/20 em relação às demais amostras, observada pelas microscopias ótica e eletrônica de transmissão e indicada também na termogravimetria dos nanocompósitos, também está relacionada com o aumento do módulo de elasticidade, uma vez que quanto melhor a dispersão, maior a área de interface e maior a área para transferência de tensões. Tais justificativas também foram apresentadas por outros pesquisadores (CHA et al., 2016; CHEN et al., 2013; KRUSHNAMURTY et al., 2015; OPELT et al., 2015). Note-se que foi detectada a presença de apenas 0,1% de nitrogênio nos NTCs utilizados na síntese desta amostra de nanocompósitos, no entanto, mesmo que o percentual seja baixo, isso pode ser um indício de que o nitrogênio pode desempenhar um papel importante na dispersão de NTCs em matriz epóxi. De fato, Khazaee et al. (2016) também obtiveram melhora na dispersão de NTCs funcionalizados mesmo com baixa concentração de nitrogênio.

Com relação à nanodureza, cujo gráfico é apresentado na Figura 30, a única amostra de nanocompósito que apresentou aumento em relação à amostra de epóxi puro foi a EP/NTC/N₂/20 (aumento de 4%). Para a amostra EP/NTC/20 pode-se afirmar que houve redução considerável (11%) no valor da dureza do material, enquanto que para as demais amostras não houve alteração significativa no valor desta propriedade. Esses resultados, que indicam a resistência à deformação plástica pontual do material, corroboram com os valores de temperatura de transição vítreia para estas duas amostras, obtidos do DSC. Para a amostra EP/NTC/N₂/20 a T_g aumentou em relação às demais amostras de nanocompósitos com NTCs funcionalizados, indicando que houve uma redução da mobilidade das cadeias poliméricas, ou seja, uma restrição de movimentação, a qual resultou numa maior resistência à deformação plástica. Quanto à amostra EP/NTC/20, que apresentou considerável redução na T_g, a significativa queda na dureza pode ser resultado do local de indentaçāo desta amostra, que foi

provavelmente uma região de aglomerado de NTCs, no qual a densidade de ligações cruzadas é menor e a mobilidade das cadeias é favorecida, resultando em uma redução da resistência à deformação plástica pontual do material.

Figura 30 - Gráfico de nanodureza do epóxi e dos nanocompósito com NTCPMs



Fonte: A Autora (2017)

O aumento tanto no módulo de elasticidade quanto na dureza para a amostra EP/NTC/N₂/20 em relação às amostras EP e EP/NTC/Pristine indica que esta é a amostra com melhor interação entre matriz e nanopartícula. Isto porque, conforme Advani (2007) a melhora das propriedades mecânicas só ocorre mediante melhora na interação entre as fases, a qual pode ser incrementada pela presença de grupos funcionais ligados à superfície das nanopartículas. A partir dos resultados de caracterização dos nanocompósito, pode-se afirmar que não foi a presença de grupos funcionais oxigenados que provocou alteração significativa na interação entre os NTCs e a matriz epóxi, mas sim a presença de nitrogênio na superfície dos NTCs. Assim, pode-se dizer que embora os NTCs tratados a 40W e com oxigênio tenham sido os que mais incorporaram grupos oxigenados em sua superfície, foram os NTCs tratados a 20 W e com nitrogênio que resultaram em melhor desempenho nas propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito de matriz epóxi.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho pode ser dividido em duas partes, sendo a primeira a caracterização dos nanotubos de carbono funcionalizados por plasma, e a segunda a análise da morfologia e das propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos sintetizados com NTCPMs e epóxi. Com relação à funcionalização das nanopartículas, obtida por tratamento em plasma RF com mistura de gases (Ar+O₂ e Ar+O₂+N₂), o conjunto de resultados das caracterizações indica que os nanotubos de carbono foram efetivamente funcionalizados para todos os parâmetros de plasma aplicados, sem alteração significativa na estrutura e comprimento dos NTCs. Além disso, foram identificados os grupos funcionais C-O (éter/álcool), C=O (carbonila) e O-C=O (carboxila) em todas as amostras submetidas ao tratamento por plasma, além de ligações do tipo C-N para as amostras tratadas em presença de gás nitrogênio.

Quanto aos parâmetros de plasma aplicados, observou-se que para a potência maior (40 W) a concentração atômica de oxigênio inserida na superfície dos NTCPMs é maior. Isto porque em potências maiores a quantidade de oxigênio ativo aumenta e, por serem altamente reativos, esses átomos interagem mais facilmente com a superfície nos nanotubos de carbono resultando na oxidação. Por outro lado, à 40 W a concentração atômica de carbono amorfado e a quantidade de defeitos também aumenta, o que pode indicar que esta condição de plasma é mais agressiva e além de inserir grupos funcionais gera mais defeitos na estrutura dos nanotubos de carbono. Deste modo, o ajuste do parâmetro de potência da descarga de plasma RF pode ser utilizado para otimizar a oxidação de NTCPMs.

Já com relação à mistura de gases, para as amostras tratadas com Ar+O₂+N₂ houve inserção de grupos C-N, sendo que o percentual atômico de nitrogênio (0,1% atômico) é maior para a potência de 20 W, indicando que à 40 W o ambiente do plasma pode ser muito agressivo impedindo a formação e/ou ligação de grupos funcionais nitrogenados nos NTCPMs. Notou-se que as moléculas de N₂ absorvem muita energia nos modos vibracional e rotacional o que pode tornar o plasma mais frio. Por esse mesmo motivo, a presença de nitrogênio no tratamento por plasma ainda contribui para a preservação da cadeia aromática dos NTCs. Sendo assim, o nitrogênio pode ser utilizado em mistura com gases de argônio e oxigênio para controlar a temperatura de trabalho do plasma, de modo que o fluxo deste gás pode ser um parâmetro de processo que permite preservar a integridade dos NTCs, sem comprometer a funcionalização das nanopartículas.

Quanto à análise dos nanocompósitos, a caracterização morfológica, obtida tanto por microscopia eletrônica de transmissão quanto por microscopia ótica, indica que houve melhora

na dispersão e distribuição dos nanotubos de carbono na matriz epoxídica para as amostras com NTCPMs funcionalizados por plasma. As amostras tratadas no plasma com a mistura de gases Ar+O₂+N₂ são as que apresentam melhor dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz, atribuídas à presença de grupos funcionais oxigenados, mas principalmente à presença de nitrogênio ligado aos NTCPMs. Isto porque observou-se que a simples maximização da oxidação dos NTCs não leva à correspondente melhora na dispersão e distribuição dos NTCs, mas sim a presença de nitrogênio parece ter papel fundamental, já que promove forte interação dos NTCs com a matriz epóxi. De fato, os nanocompósitos para os quais houve significativa melhora nas propriedades térmicas e mecânicas foram aqueles para os quais os NTCPMs possuem nitrogênio ligados à sua superfície. É o caso da amostra tratada na atmosfera contendo nitrogênio e com potência de 20 W que não apresenta os melhores valores de oxidação, porém fornece os melhores resultados de dispersão e de propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos. Esta amostra é também a que apresenta aumento da temperatura de transição vítreia em relação aos demais nanocompósito com nanotubos de carbono funcionalizados, sendo que este incremento está associado a uma melhora na interação entre matriz e nanopartícula, alcançado através da presença de nitrogênio na superfície dos NTCs, que cria uma forte interação com a matriz epóxi e reduz a mobilidade das cadeias poliméricas. Ainda, em relação às propriedades mecânicas, esta amostra apresentou aumento de 22% no módulo de elasticidade e um pequeno aumento na dureza (4%) em relação ao epóxi puro. Estes incrementos são atribuídos à presença de nitrogênio que promove reações de abertura dos anéis do epóxi e subsequente formação de ligações cruzadas, o que aumenta a interação e a transferência de tensões entre as fases através destas ligações covalentes.

Diante disso, este trabalho comprova a eficiência do plasma RF em funcionalizar NTCPMs através da mistura de gases de argônio, oxigênio e nitrogênio, sendo notável destacar que o processo não utiliza nenhum tipo de solvente nem há reagentes químicos que necessitem descarte. A utilização dos NTCs funcionalizados na síntese de nanocompósitos de matriz epóxi resultou em melhora na dispersão e distribuição dos NTCs, sendo que as propriedades térmicas e mecânicas também apresentaram melhores resultados em relação ao nanocompósito com NTCPMs pristine, indicando a eficiência do plasma em funcionalizar os NTCs e o efetivo papel das nanopartículas em melhorar o desempenho da matriz polimérica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Funcionalizar NTCPMs em plasma RF com a mistura de gases Ar+N₂, com variações nos parâmetros de potência e fluxo dos gases, de modo a obter condições que otimizem a formação de nitrogênio atômico para funcionalizar os NTCs;
- Avaliar como a quantidade de nitrogênio ligada aos NTCs influencia as propriedades de nanocompósitos de matriz epoxídica.
- Estudar como ocorrem em nanocompósitos as interações entre os átomos de nitrogênio, contidos na superfície dos NTCs funcionalizados, e a matriz epóxi.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, G. et al. Substitutional nitrogen incorporation through rf glow discharge treatment and subsequent oxygen uptake on vertically aligned carbon nanotubes. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 19, p. 14–16, 2007.
- ABRAR, M. et al. Enhancement of the electrical properties of carbon nanotubes with Ar/N₂ plasma treatment. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 3, p. 567–575, 2013.
- ADVANI, S. G. **Processing and Properties of Nanocomposites**. 1. ed. Singapore: Ltd., World Scientific Publishing Co. Pte., 2007.
- AHMED, D. S.; HAIDER, A. J.; MOHAMMAD, M. R. Comparison of functionalization of multi-walled carbon nanotubes treated by oil olive and nitric acid and their characterization. **Energy Procedia**, v. 36, p. 1111–1118, 2013.
- AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Processing and Properties of Nanocomposites**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- ALAM, A.; WAN, C.; MCNALLY, T. Surface amination of carbon nanoparticles for modification of epoxy resins: Plasma-treatment vs. wet-chemistry approach. **European Polymer Journal**, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.004>
- ALLAOUI, A.; EL BOUNIA, N. How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? - A review. **Express Polymer Letters**, v. 3, n. 9, p. 588–594, 2009.
- ALLEGRI, M. et al. Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration. **Toxicology Reports**, v. 3, p. 230–243, 2016.
- ALOMAR, M. K. et al. Functionalization of CNTs surface with phosphonium based deep eutectic solvents for arsenic removal from water. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 216–226, 2016.
- ARAUJO, R. et al. Influence of Chemical Treatment on the Morphology and Functionalization of Carbon Nanotubes. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1174–1180, 2016.

ÁVILA-ORTA, C. A. et al. Toward Greener Chemistry Methods for Preparation of Hybrid Polymer Materials Based on Carbon Nanotubes. In: SUZUKI, S. (Ed.). . **Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites**. 1. ed. Rijeka: InTech, 2013. p. 167–192.

BÁRDOS, L.; BARÁNKOVÁ, H. Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 23, p. 6705–6713, 2010.

BHARGAVA, A. K. **Engineering Materials: Polymers, Ceramics and Composites**. 2. ed. Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd, 2012.

BELLO, R. H. **Efeitos da funcionalização química em nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno por silanização em matriz epóxi**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

BOTTI, S. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy characterisation of functionalised multi-walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 33, p. 21373–21380, 2015.

BRAITHWAITE, N. S. J. Introduction to gas discharges. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 9, p. 517–527, 2000.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.

CHA, J. et al. Functionalization of carbon nanotubes for fabrication of CNT/epoxy nanocomposites. **Materials and Design**, v. 95, p. 1–8, 2016.

CHABERT, P.; BRAITHWAITE, N. **Physics of Radio-Frequency Plasmas**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2011.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes Sputtering and Plasma Etching**. 1. ed. New York: Wiley-Interscience Publications, 1980.

CHAUNCHAIYAKUL, S. et al. Nanoscale analysis of multiwalled carbon nanotube by tip-enhanced Raman spectroscopy. **Carbon**, v. 99, p. 642–648, 2016.

CHEN, C. et al. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 18, p. 7659–7665, 2009.

CHEN, I. H.; WANG, C. C.; CHEN, C. Y. Preparation of carbon nanotube (CNT) composites by polymer functionalized CNT under plasma treatment. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, p. 59–63, 2010.

CHEN, X. et al. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 492, p. 236–242, 2008.

CHEN, X. et al. Controlled thermal functionalization for dispersion enhancement of multi-wall carbon nanotube in organic solvents. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5625–5634, 2016.

CHEN, Z. et al. Improving the mechanical properties of epoxy using multiwalled carbon nanotubes functionalized by a novel plasma treatment. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 145–152, 2013.

CHEN, Z. et al. Practical amine functionalization of multi-walled carbon nanotubes for effective interfacial bonding. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, n. 7, p. 733–741, 2012.

CIECIERSKA, E. et al. The effect of carbon nanotubes on epoxy matrix nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1019–1024, 2013.

COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624–1652, 2006.

DA SILVA, D. D.; DOS SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Revista Matéria**, v. 18, n. 2, p. 1260–1272, 2013.

DA SILVA, W. M. et al. Multi-walled carbon nanotubes functionalized with triethylenetetramine as fillers to enhance epoxy dimensional thermal stability. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 2, p. 1021–1027, 2014.

DA SILVA, W. M. **Nanocompósitos de resina epóxi/nanotubos de carbono de paredes múltiples: Preparação, Estudo da Estrutura, Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas**.

2014. Tese (Doutorado em Ciências – Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

DA SILVA, W. M. et al. Improved impact strength of epoxy by the addition of functionalized multiwalled carbon nanotubes and reactive diluent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 39, p. n/a-n/a, 2015.

DÍEZ-PASCUAL, A. M. et al. Nanoindentation in polymer nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 67, p. 1–94, 2015.

FARAHANI, R. D. et al. Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin-streptavidin interactions. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 12, p. 1387–1395, 2012.

FELTEN, A. et al. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O 2, NH 3, and CF 4 treatments. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 7, 2005.

FENG, T. et al. Effects of plasma treatment on microstructure and electron field emission properties of screen-printed carbon nanotube films. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 36, n. 1, p. 28–33, 2007.

FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.

FIDELUS, J. D. et al. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1555–1561, 2005.

FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

GAO, Y. et al. Improving the Mechanical Properties of Polycarbonate Nanocomposites with Plasma-Modified Carbon Nanofibers. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, v. 45, p. 671–679, 2006.

GILMAN, A. B.; YABLOKOV, M. Y.; KUZNETSOV, A. A. Modification of carbon nano-objects in low-temperature plasma for use in polymer nanocomposites. **High Energy Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 219–228, 2012.

HARRY, J. Introduction to Plasma Technology: Science, Engineering and Applications. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

HENRIQUES, J. et al. Densities of N- and O-atoms in N₂-O₂ flowing glow discharges by actinometry. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, p. 814–817, 2005.

HODKIEWICZ, J. **Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy**. Madison, 2010. Disponível em: <<https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD Documents/Application & Technical Notes/Molecular Spectroscopy/Raman/Raman Instruments/D19504~.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2016

HOEPFNER, J. C.; PEZZIN, S. H. Functionalization of carbon nanotubes with (3-glycidyloxypropyl)-trimethoxysilane: Effect of wrapping on epoxy matrix nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 47, p. 1–10, 2016.

HUSSAIN, S. et al. Nitrogen plasma functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 21, p. 7620–7628, 2013.

HUSSAIN, S. et al. Growth and Plasma Functionalization of Carbon Nanotubes. **Journal of Cluster Science**, v. 26, n. 2, p. 315–336, 2015.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991.

JAGTAP, S. B.; RATNA, D. Preparation and characterization of rubbery epoxy/multiwall carbon nanotubes composites using amino acid salt assisted dispersion technique. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 4, p. 329–339, 2013.

JORIO, A. et al. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. **New Journal of Physics**, v. 5, p. 139.1-139-7, 2003.

KALBACOVA, M. et al. Controlled oxygen plasma treatment of single-walled carbon nanotube films improves osteoblastic cells attachment and enhances their proliferation. **Carbon**, v. 49, n. 9, p. 2926–2934, 2011.

KATHI, J.; RHEE, K. Y. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes using 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 1, p. 33–37, 2008.

KHAZAE, M. et al. Dispersibility of vapor phase oxygen and nitrogen functionalized multi-walled carbon nanotubes in various organic solvents. **Scientific reports**, v. 6, 26208, 2016. doi: 10.1038/srep26208

KIM, S. W. et al. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. **Carbon**, v. 50, n. 1, p. 3–33, 2012.

KOLPAKOVÁ, A.; KUDRNA, P.; TICHÝ, M. Study of Plasma System by OES (Optical Emission Spectroscopy). **WDS'11 Proceedings of Contributed Papers**, Parte II, p. 180–185, 2011.

KOSMIDOU, T. V. et al. Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 2, n. 5, p. 364–372, 2008.

KRUSHNAMURTY, K. et al. Fast and clean functionalization of MWCNTs by DBD plasma and its influence on mechanical properties of C–epoxy composites. **RSC Advances**, v. 5, n. 77, p. 62941–62945, 2015.

LAVORGNA, M. et al. Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 2, p. 428–438, 2013.

LEE, J. H.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy three-phase composites. **Composites Part A**, v. 42, n. 5, p. 478–483, 2011.

LI, J. et al. Plasma functionalization for improving dispersion and interfacial bonding of multi-wall carbon nanotubes in cyanate ester/epoxy nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 173–180, 2013.

LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

LIU, G. et al. On depression of glass transition temperature of epoxy nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 19, p. 6891–6895, 2012.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.

LOOS, M.; NAHORNY, J.; FONTANA, L. Plasma Modification of Carbon Nanotubes. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 17, p. 1880–1893, 2013.

LOPES, M. C. et al. Thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites: Thermomechanical properties and nanoindentation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41207, p. 1–8, 2014.

LOPES, M. C. et al. Otimização do processo de dispersão de nanotubos de carbono em poliuretano termorrígido. **Polímeros**, v. 26, n. 1, p. 81–91, 2016.

MA, P. C. et al. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 6, p. 1824–1834, 2010.

MA, P. C.; KIM, J.; TANG, B. Z. Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3232–3238, 2006.

MERCIER, G. et al. Soft Oxidation of Single-Walled Carbon Nanotube Samples. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 16, p. 8522–8529, 25 abr. 2013.

MIYAGAWA, H.; DRZAL, L. T. Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5163–5170, 2004.

MUNIR, K. S. et al. Quantitative Analyses of MWCNT-Ti Powder Mixtures using Raman Spectroscopy: The Influence of Milling Parameters on Nanostructural Evolution. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 11, p. 1660–1669, nov. 2015.

MURPHY, H.; PAPAKONSTANTINOU, P.; OKPALUGO, T. I. T. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 24, n. 2, p. 715, 2006.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments experiments. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992.

OPELT, C. V. **Tenacidade à fratura de sistemas epóxi nanoestruturados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2013.

OPELT, C. V. et al. Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites - Reinforcement effectiveness and nanoclay nanocomposites. **Composites Part B**, v. 75, p. 119–126, 2015.

OSSWALD, S. et al. Elimination of D-band in Raman spectra of double-wall carbon nanotubes by oxidation. **Chemical Physics Letters**, v. 402, n. 4–6, p. 422–427, fev. 2005.

PHAM, H. Q.; MAURICE, J. M. Epoxy resins. In: Bellussi, G. et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley, 2005.

PAPAKONSTANTINOU, P.; LEMOINE, P. Influence of nitrogen on the structure and nanomechanical properties of pulsed laser deposited tetrahedral amorphous carbon. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, n. 13, p. 2971–2987, 2 abr. 2001.

PARK, O. et al. Effect of oxygen plasma treatment on the mechanical properties of carbon nanotube fibers. **Materials Letters**, v. 156, p. 17–20, 2015.

PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. **Epoxy Polymers**. 1. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

PEPONI, L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 85, n. 1, p. 1–46, 2014.

PRODANA, M. et al. Different Methods To Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes for Hybrid Nanoarchitectures. **Journal of Sustainable Energy**, v. 3, n. 1, p. 62–66, 2012.

PUTZ, K. W. et al. Effect of Cross-Link Density on Interphase Creation in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, p. 6752–6756, 2008.

RAMANATHAN, T. et al. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 1290–1295, 2005.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

REHMAN, A. U. et al. A facile and novel approach towards carboxylic acid functionalization of multiwalled carbon nanotubes and efficient water dispersion. **Materials Letters**, v. 108, p. 253–256, 2013.

RITTS, A. C. et al. Plasma treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTS) for epoxy nanocomposites. **Polymers**, v. 3, n. 4, p. 2142–2155, 2011.

RODRÍGUEZ-JIMÉNEZ, R. et al. Multi-Walled Carbon Nanotube Functionalization by Radical Addition Using Hydroxymethylene Groups. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 16, n. 1, p. 1022–7, 2016.

ROY, S. S. et al. Temperature dependent evolution of the local electronic structure of atmospheric plasma treated carbon nanotubes: Near edge x-ray absorption fine structure study. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 5, 2006.

RUELLE, B. et al. Functionalization of MWCNTs with atomic nitrogen. **Micron**, v. 40, n. 1, p. 85–88, 2009.

RUELLE, B.; BITTENCOURT, C.; DUBOIS, P. Surface treatment of carbon nanotubes using plasma technology. In: MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P. **Polymer-carbon nanotube composites: preparation, properties and applications**. 1. ed. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2011.

SCAFFARO, R.; MAIO, A. Enhancing the mechanical performance of polymer based nanocomposites by plasma-modification of nanoparticles. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 889–894, 2012.

SHEN, J. et al. Thermo-physical properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 5, p. 1331–1336, 2007.

SHIREN, W. et al. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites. **Nanotechnology**, v. 17, n. 6, p. 1551, 2006.

SILVA, W. M. et al. Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 1078–1086, 2012.

SONG, H. J.; ZHANG, Z. Z.; MEN, X. H. Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4092–4102, 2007.

STEFFEN, T. T. et al. **3rd Brazilian Conference on Composite Materials**. Characterization of Carbon Nanotubes Functionalized by RF Plasma. **Anais...Gramado**: 2016

SUN, Y. et al. Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 21, p. 3849–3858, 2004.

TAO, K. et al. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5248–5254, 2006.

TERZOPOULOU, Z. et al. Mechanical, thermal and decomposition behavior of poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites with clay-supported carbon nanotube hybrids. **Thermochimica Acta**, v. 642, p. 67–80, 2016.

THEODORE, M. et al. Influence of functionalization on properties of MWCNT-epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 3, p. 1192–1200, 2011.

VIDU, R. et al. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. **Frontiers in Systems Neuroscience**, v. 8, p. 1–24, 20 jun. 2014.

VUKOVIĆ, G. et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of surface amino-functionalized water-dispersible multi-walled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 8067–8075, 2009.

WEPASNICK, K. A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 24–36, 2010.

WETZEL, B. et al. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, n. 16, p. 2375–2398, 2006.

YANG, H. et al. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 26, p. 4632, 2009.

YANG, Z. et al. Effect of matrix glass transition on reinforcement efficiency of epoxy-matrix composites with single walled carbon nanotubes, multi-walled carbon nanotubes, carbon nanofibers and graphite. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 4, p. 2079–2086, 2012.

YASHIRO, S. et al. Evaluation of interfacial shear stress between multi-walled carbon nanotubes and epoxy based on strain distribution measurement using Raman spectroscopy. **Composites Part A**, v. 85, p. 192–198, 2016.

YU, K. et al. Change of surface morphology and field emission property of carbon nanotube films treated using a hydrogen plasma. **Applied Surface Science**, v. 225, p. 380–388, 2004.

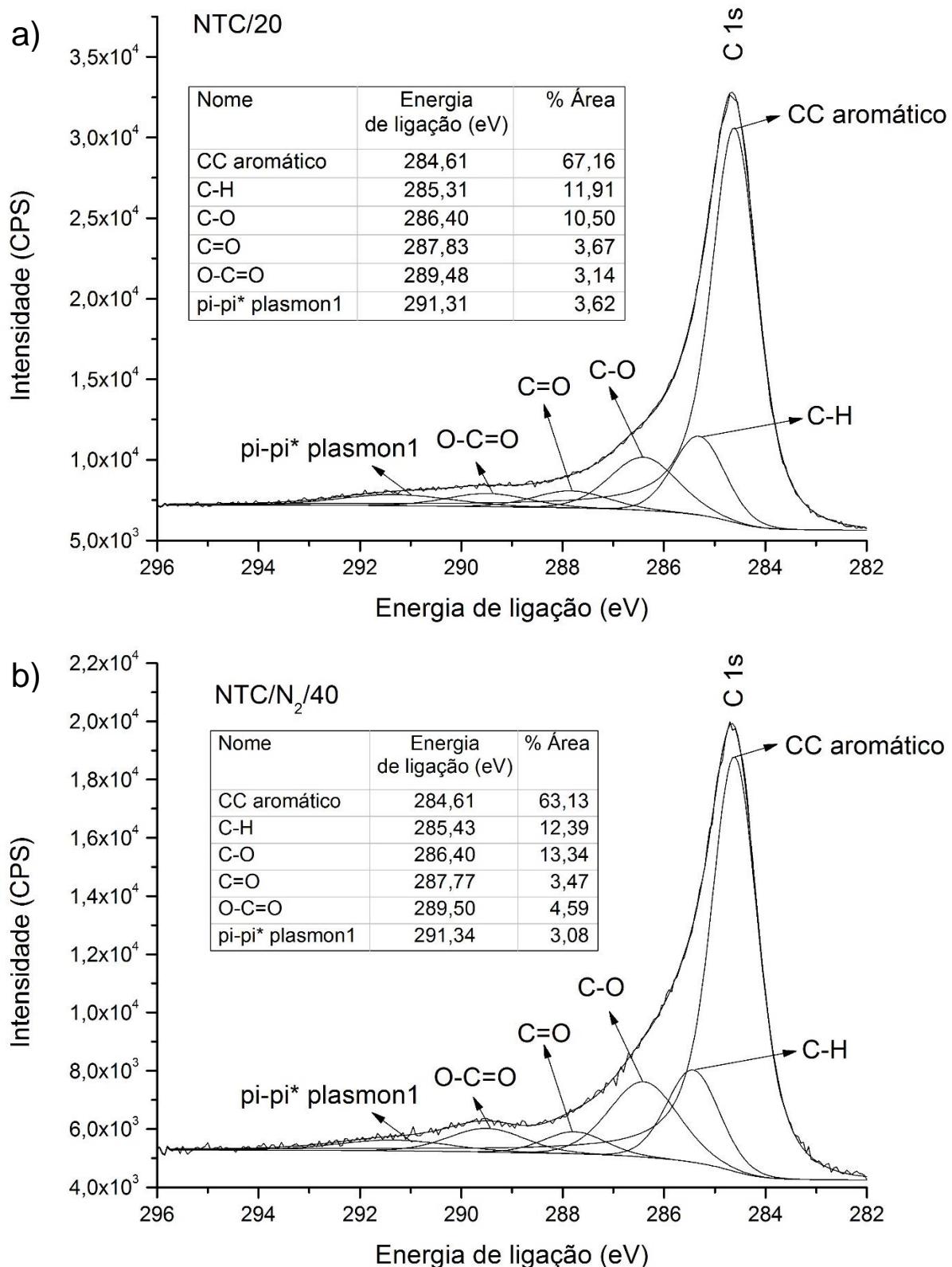
ZHANG, W.; PICU, R. C.; KORATKAR, N. The effect of carbon nanotube dimensions and dispersion on the fatigue behavior of epoxy nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 19, n. 28, p. 285709, 2008.

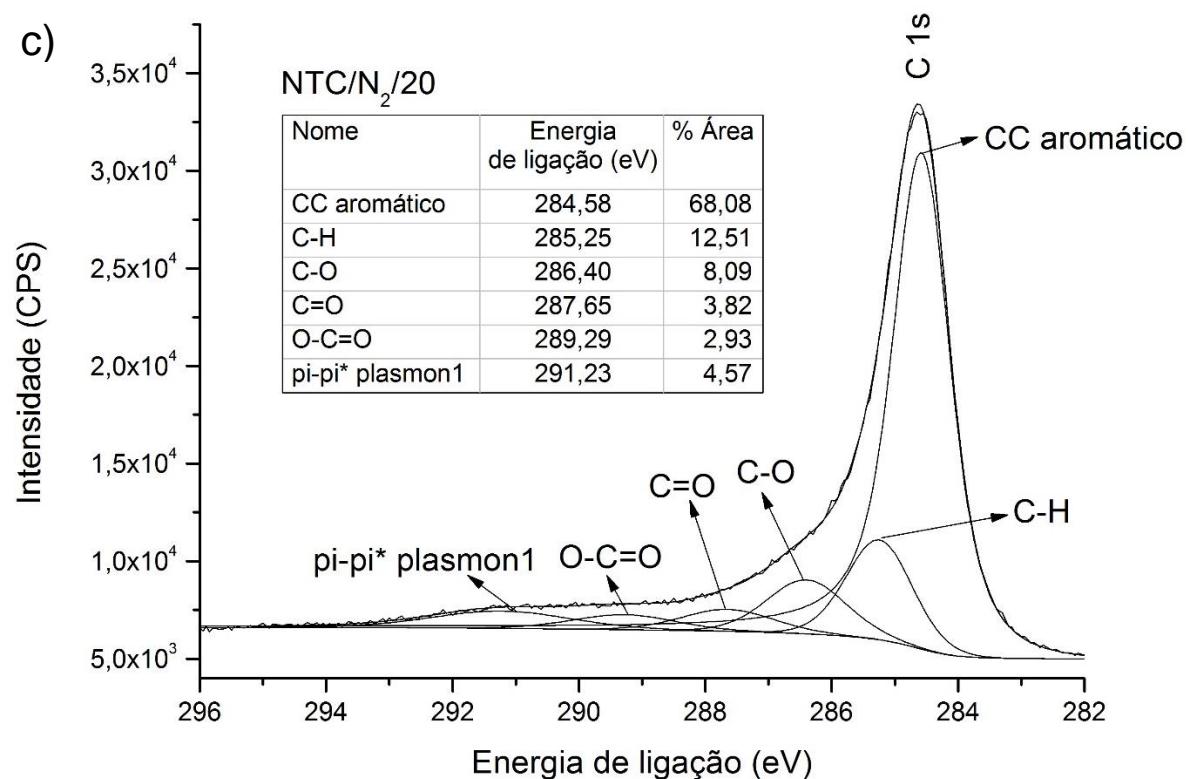
ZHAO, Z. et al. Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 476–481, 2013.

ZHENG, G. BIN; SANO, H.; UCHIYAMA, Y. A layer-by-layer deposition mechanism for producing a pyrolytic carbon coating on carbon nanotubes. **Carbon**, v. 57, p. 267–273, 2013.

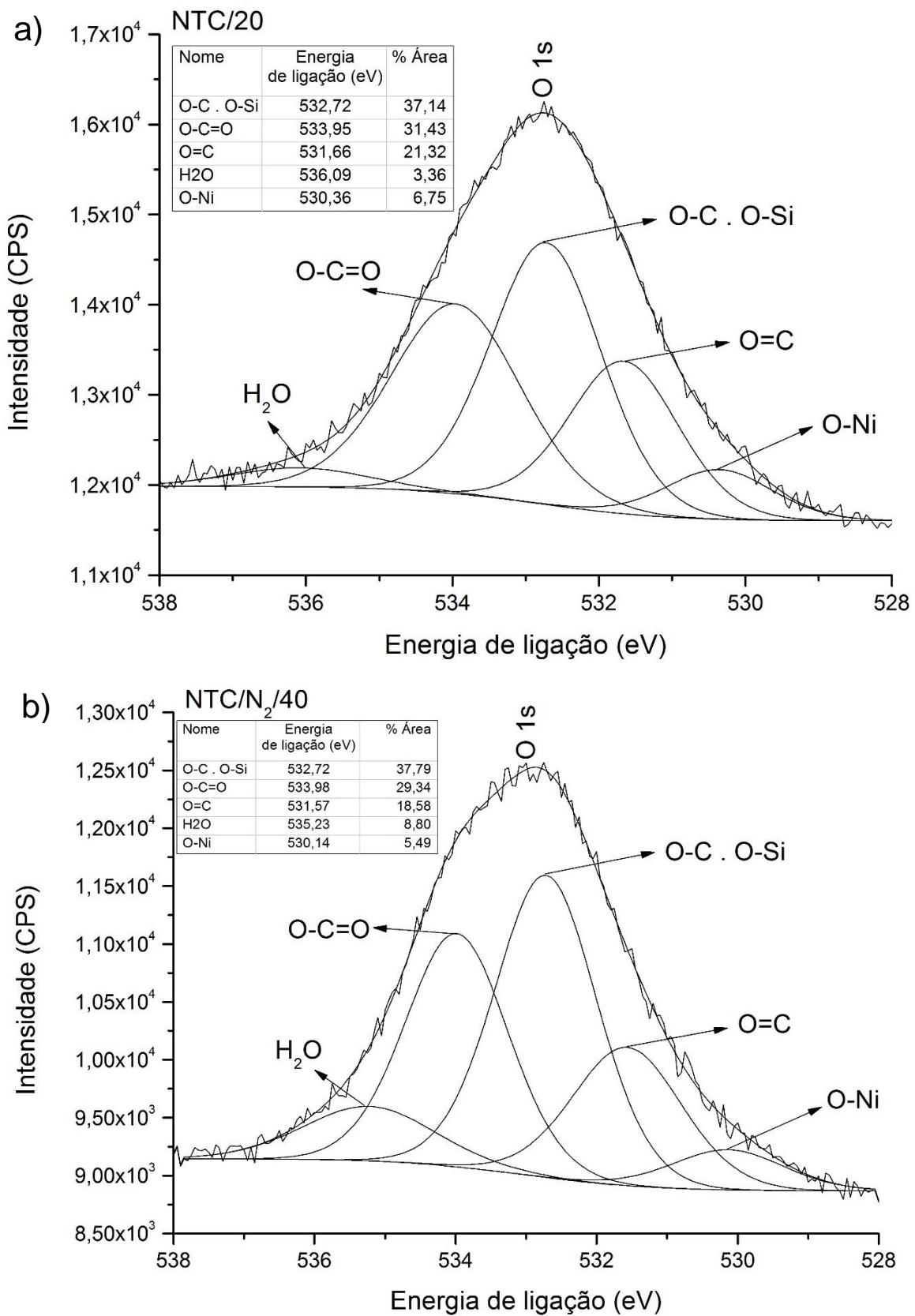
APÊNDICES

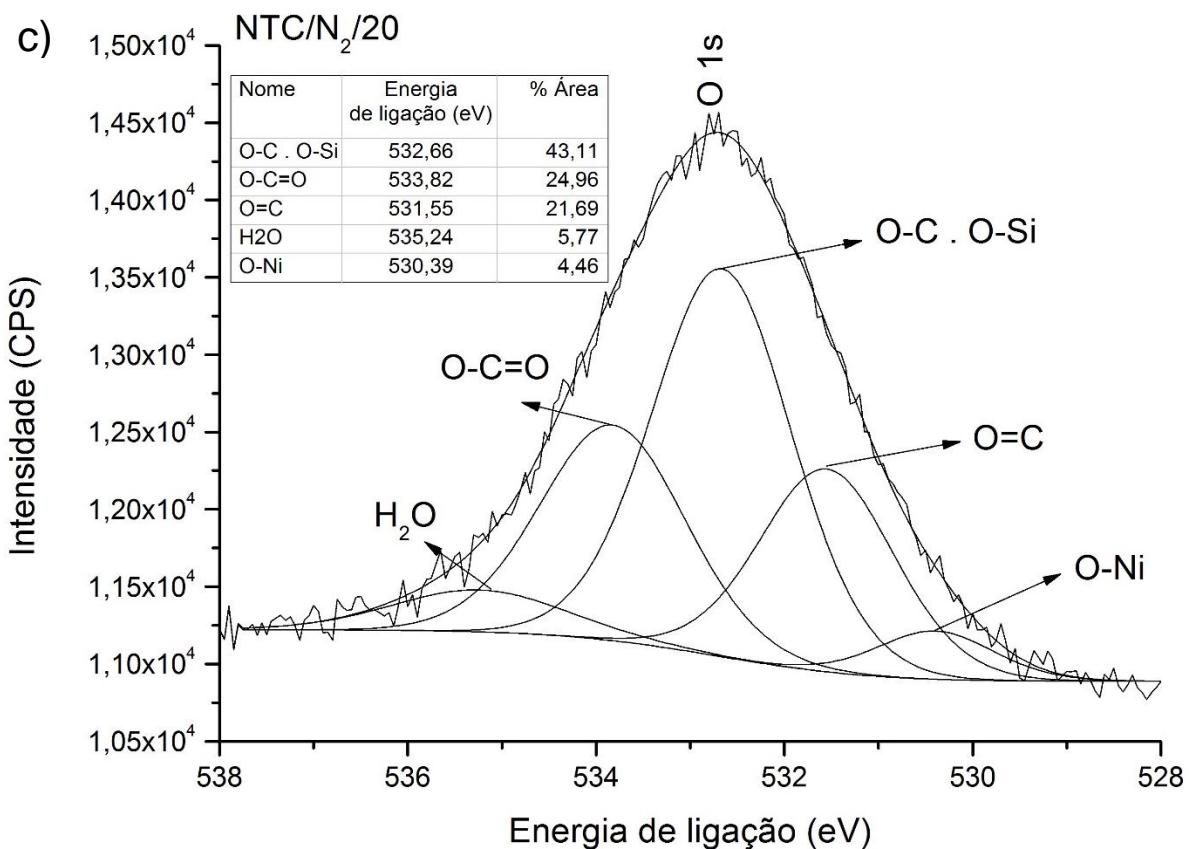
APÊNDICE A – Espectros de alta resolução C 1s para as amostras a) NTC/20, b) NTC/N₂/40 e c) NTC/N₂/20.



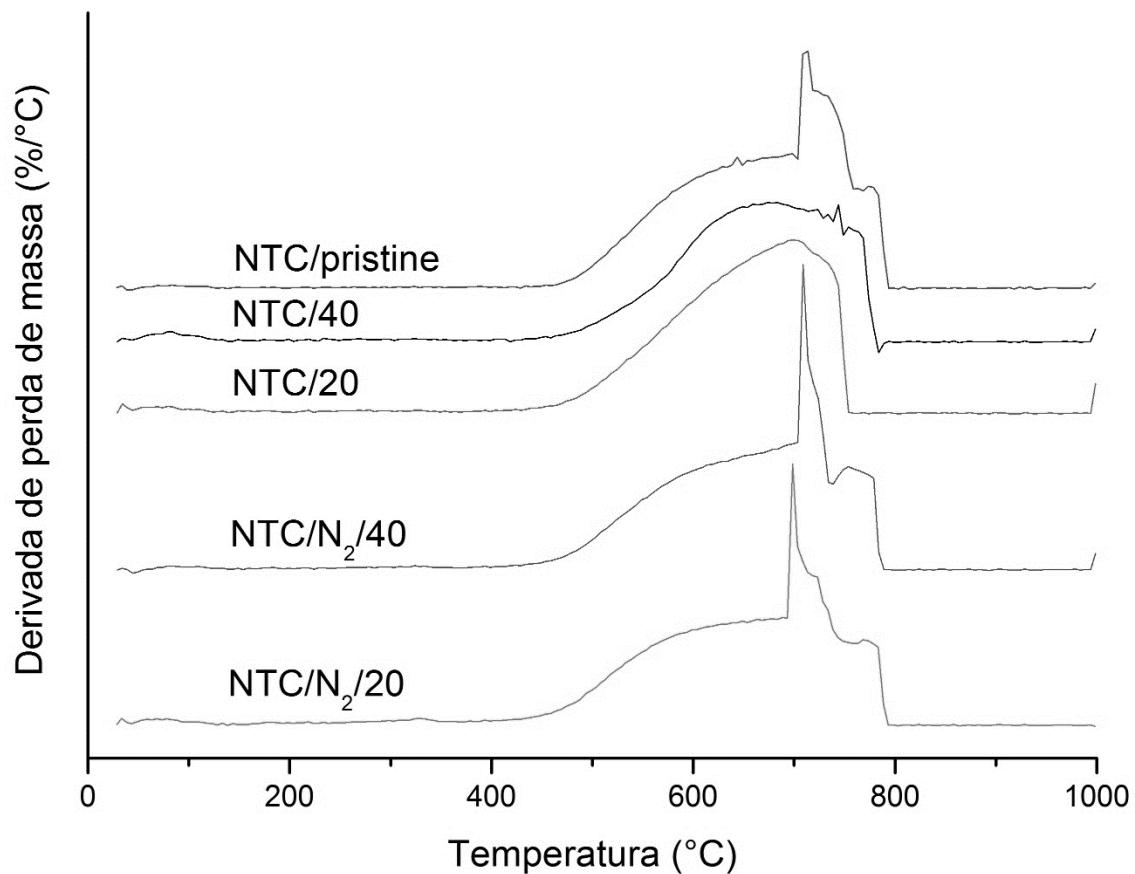


APÊNDICE B – Espectros de alta resolução O 1s para as amostras a) NTC/20, b) NTC/N₂/40 e c) NTC/N₂/20





APÊNDICE C – Derivadas de perda de massa em relação à temperatura (DTG) para as amostras de NTCPMs pristine e tratadas no plasma.



APÊNDICE D – Derivadas de perda de massa em relação à temperatura (DTG) para as amostras de epóxi puro e de nanocompósito.

