

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Dissertação



**Compósito de fibra de carbono e resina epóxi modificada pela adição de
nanotubos de carbono recobertos com ZnS**

Guilherme Kurz Maron

Engenheiro de Materiais

Pelotas, 2017

Guilherme Kurz Maron

Compósito de fibra de carbono e resina epóxi modificada pela adição de nanotubos de carbono recobertos com ZnS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Coorientador: Dr José Henrique Alano

Pelotas, 2017

Guilherme Kurz Maron

Compósito de fibra de carbono e resina epóxi modificada pela adição de nanotubos de carbono recobertos com ZnS

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas

Data da Defesa:

Banca examinadora:

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño (Orientador)

Doutor em Química pela Universidade Federal de São Carlos.

Dr^a Carla de Andrade Hartwig

Doutora em Química pela Universidade Federal de Pelotas.

Prof^a. Dr^a. Amanda Dantas de Oliveira

Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, pela Universidade Federal de São Carlos.

Agradecimentos

Ao Professor Orientador Neftalí pela confiança e amizade durante todo esse período acadêmico.

Ao Pós-doutorando José Henrique Alano pela fundamental ajuda e parceria.

Ao Doutorando Bruno Noremberg pela grande ajuda e amizade.

Aos meus colegas e amigos, Igor Cherubin, Ricardo Marques e Oscar Paniz pela excelente convivência diária e ajuda nesta etapa.

Aos demais colegas do grupo de pesquisa Novonano.

Ao Professor Fabio Pereira pela sua grande ajuda.

À professora Fabiana Villela da Motta e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo auxílio.

Ao professor Antoninho Valentini e a Universidade Federal do Ceará pela parceria.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

Obrigado.

Resumo

Maron, Guilherme Kurz. **Compósito de fibra de carbono e resina epóxi modificada pela adição de nanotubos de carbono recobertos com ZnS**. 2017. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2017.

Neste estudo foram desenvolvidos materiais compósitos estruturais laminados formados por uma resina epóxi modificada e fibra de carbono. A modificação da resina epóxi foi realizada através da adição de nanotubos de carbono de parede múltipla funcionalizados e revestidos com sulfeto de zinco (NTCf-ZnS) sintetizados por uma síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (MHS). Para fins de comparação, compósitos contendo nanotubos funcionalizados (NTCf) sem nenhum recobrimento também foram avaliados. A influência desse reforço a base de carbono modificado com sulfetos metálicos foi verificada através de caracterizações mecânicas e térmicas. Para os reforços, as caracterizações realizadas foram difração de raios-X, espectroscopia Raman, termogravimetria, microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A matriz polimérica modificada foi avaliada por termogravimetria e compósito laminado foi avaliado mecanicamente por ensaios de impacto e de tração. Os resultados mostraram que a resistência mecânica dos compósitos aumentou para as amostras contendo os nanotubos de carbono quando comparadas com nanocompósitos com resina ao modificada. A quantidade de energia absorvida no impacto foi a maior para os compósitos modificados com NTCf. Também foi verificado que as amostras contendo NTCf-ZnS são mais estáveis termicamente, devido a existência do revestimento com partículas de ZnS. As análises morfológicas dos reforços mostraram a existência de um bom revestimento dos nanotubos, contribuindo para o aumento da sua estabilidade térmica.

Palavras-chave: Fibra de carbono, nanotubos de carbono, compósitos, resina epóxi, sulfeto de zinco

Abstract

MARON, Guilherme Kurz. **Development of composites formed by a modified epoxy resin with zinc sulphide coating carbon nanotubes and carbon fiber**. 2017. 81f. Dissertation (Master Degree in Materials Science and Engineering) – Graduate Program in Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2017.

In this study, composites based on carbon fiber and a modified epoxy resin were obtained. The modification on the polymeric matrix was performed by adding functionalized multi-walled carbon nanotubes coated with zinc sulphide particles (MWCNTf-ZnS), synthesized by hydrothermal synthesis assisted by microwave. For comparison, samples containing only functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTf) were also tested. The influences on chemical, structural, mechanical and thermal properties of the composites were evaluated. For the fillers characterization, X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electronic Microscopy (TEM), and Raman spectroscopy were used. The modified polymeric matrix was evaluated by thermogravimetric analysis and the mechanical evaluation of the carbon fiber laminated composites was made by tensile and impact tests. The results showed that the tensile strength and Young's modulus of the composites increased with the presence of carbon nanofillers. The absorbed energy on impact had higher values for the composites modified with MWCNTf. It was verified that the samples containing MWCNTf-ZnS were more thermally stable, mainly due to the ZnS particles coating the MWCNTf surface.

Keyword: Carbon fiber, composites, carbon nanotubes, epoxy resin, zinc sulphide

Lista de Figuras

Figura 1: Classificação dos reforços utilizados em materiais compósitos.....	19
Figura 2: Estrutura de um material compósito laminado composto por fibras e resina.	20
Figura 3: (a) tipos de entrelaçamento das fibras e (b) Fibra de carbono.....	22
Figura 4: Representação dos tipos de nanotubos de carbono (a) de parede múltipla; (b) de paredes duplas; (c) de parede simples.....	23
Figura 5: Modificações estruturais dos NTC: (a) e (b) ferro; (c) níquel; (d) prata; (e) e (f) SiOx.	25
Figura 6: Representação da estrutura cristalina da fase esfarelita do sulfeto de zinco.	26
Figura 7: Reação da epocloridrina com bisfenol A na formação da resina epóxi	27
Figura 8: Esquema do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono.....	31
Figura 9: Modificações causadas pela funcionalização na estrutura dos nanotubos de carbono..	31
Figura 10: Micro-ondas adaptado utilizado para síntese hidrotermal dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS	32
Figura 11: Esquema do processo de síntese dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS	33
Figura 12: Esquema ilustrando o processo de obtenção dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS	33
Figura 13: (a) Resina epóxi pura, (b) modificada com NTCf e (c) modificada com NTCf-ZnS .	34
Figura 14: Ilustração da estrutura do material compósito.....	35
Figura 15: Camadas utilizadas na laminação: (a) Peel Ply; (b) Filme plástico perfurado; (c) Filme absorvente.	36
Figura 16: Processo de laminação do compósito com auxílio da compressão por vácuo	36
Figura 17: Ensaios mecânicos (a) Ensaio de Tração e (b) Máquina de ensaios universal EMIC - DL 10000	39
Figura 18: Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração	40
Figura 19: Corpo de prova utilizado nos ensaios de impacto do tipo charpy	40
Figura 20: Difrátogramas de raios-X dos reforços de NTCf, ZnS e do NTCf-ZnS.....	41
Figura 21: Espectro Raman das amostras de NTC puro, NTCf e NTC@ZnS	43
Figura 22: (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) das amostras de NTCf-ZnS	45
Figura 23 Resultado obtidos por espectroscopia e raios x por dispersão de energia.....	46
Figura 24: (a) Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono puro, funcionalizados e recobertos com ZnS; (b) Imagem de TEM das partículas de NTCf-ZnS e (c) ilustração mostrando a barreira de proteção térmica dos NTCf-ZnS.....	47
Figura 25: Curvas termogravimétricas da resina pura, modificada com NTCf e modificada com NTCf-ZnS.	49
Figura 26: Curvas termogravimétricas da resina epóxi modificada com NTCf para diferentes concentrações.....	50
Figura 27: Curvas termogravimétricas da resina epóxi modificada com NTCf-ZnS para diferentes concentrações	51
Figura 28: Ensaio de tração dos compósitos laminados com fibra de carbono, focando no rompimento de um corpo de prova.	52

Figura 29: Resistência à tração dos compósitos laminados com fibra de carbono	54
Figura 30: Módulo de Young dos compósitos laminados com fibra de carbono	54
Figura 31: Resultados obtidos no ensaio de impacto dos compósitos laminados com fibra de carbono.....	55
Figura 32: Ilustração de um reforço alinhado ideal em uma estrutura laminada.....	56

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades dos nanotubos de carbono de parede simples e de parede múltipla.....	24
Tabela 2: Temperaturas de degradação para diferentes tipos de reforços e concentrações	48
Tabela 3: Resultados mecânicos obtidos para as amostras laminadas com fibra de carbono.....	52

Lista de abreviaturas e siglas

σ	Sigma
π	Pi
$\Omega.\text{cm}$	Ohm centímetro
μm	Micrômetros
A	Ampere
cm	Centímetro
cm^3	Centímetros cúbicos
COOH	Carboxila
CVD	Decomposição química de vapor catalisado
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
DWCNT	Double walled carbon nanotubes – nanotubos de carbono de parede dupla
eV	Eletro Volt
FC	Fibra de carbono
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo
FRP	<i>Fiber Reinforced Plastic</i> - polímeros reforçados com fibras
g	Grama
GPa	Giga Pascal
Jm^{-1}	Joule por metro
KHz	Quilohertz
MHS	Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas
mL	Mililitros
Mpa	Mega Pascal
MWCNT	<i>Multi walled carbon nanotubes</i> – nanotubos de carbono de parede múltipla
nm	Nanômetros
NTC	Nanotubos de carbono
NTCf	Nanotubos de carbono funcionalizados
NTCf-ZnS	Nanotubos de carbono recobertos com sulfeto de zinco
OH	Hidroxila
PLA	Ácido polilático

PAN	Poliacrilonitrila
PTFE	Politetrafluoretileno
RPM	Rotações por minuto
SiO	Óxido de Silício
SWCNT	<i>Single walled carbon nanotubes</i> – Nanotubos de carbono de parede simples
TG	Termogravimetria
TPa	Tera Pascal
$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Watts por metro por kelvin
W	Watt

Sumário

1.	Introdução.....	11
2.1.	Objetivo geral.....	16
2.2.	Objetivos específicos	16
3.1.	Materiais compósitos	17
3.2.	Classificação dos compósitos.....	18
3.3.	Compósitos de matriz polimérica	19
3.4.	Compósitos estruturais laminados	20
3.5.	Fibra de carbono	21
3.6.	Nanotubos de carbono.....	22
3.7.	Sulfeto de Zinco.....	26
3.8.	Resina epóxi.....	27
3.9.	Interface	27
4.1.	Funcionalização dos nanotubos de carbono.....	30
4.2.	Obtenção dos nanotubos de carbono modificados com sulfeto de zinco (NTCf-ZnS).....	32
4.3.	Modificação da resina epóxi	34
4.4.	Confecção dos compósitos.....	35
4.5.	Técnicas de caracterização.....	37
4.5.1.	Difração de Raios-X.....	37
4.5.2.	Espectroscopia Raman	37
4.5.3.	Termogravimetria.....	37
4.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.....	38
4.5.5.	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia	38
4.5.6.	Ensaio mecânicos	38
5.1.	Difração de Raios-X	41
5.2.	Espectroscopia Raman	41
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo.....	43
5.5.	Termogravimetria	46
5.6.	Ensaio mecânicos	51
6.	Conclusão.....	57
7.	Referências.....	58
8.	Anexo I.....	62

1. Introdução

A busca por inovação e materiais que apresentem elevado desempenho, agregando boas propriedades e baixo peso, tem aumentado muito recentemente. Este crescimento impulsionou a indústria e sociedade científica a aumentar o investimento nessa área, que vem se destacando com o desenvolvimento de novos materiais que apresentam combinações de propriedades, que atuando em conjunto, formam um único componente com propriedades superiores quando comparados com os materiais convencionais (ZHOU et al., 2016).

Dentre as alternativas para obtenção de materiais com propriedades mistas e/ou específicas, se destacam os materiais compósitos, pois através deles, é possível se obter um desempenho superior a materiais clássicos, como cerâmicos, metais e polímeros, devido a possibilidade de se aliarem características particulares de cada componente que o constitui.

Recentemente, uma maior atenção vem sendo dada ao desenvolvimento de polímeros reforçados com fibras (FRP – Fiber Reinforced Polymer), que podem ser utilizados para reforço de estruturas. Os FRP podem ser definidos como uma subdivisão dos materiais compósitos, sendo formados basicamente por um material fibroso de elevada resistência e tenacidade laminada com uma matriz polimérica, resultando em um material sólido com elevada rigidez. Além de fibra de carbono, fibra de vidro e aramida também estão sendo muito estudados, assim como fibras naturais, como a fibra sisal, juta, celulose dentre outras. (JUVANDES, 2002)

A fibra de carbono (FC) se destaca quando comparada com os demais tipos de fibra utilizadas em materiais compósitos laminados, pois apresentam excelentes propriedades mecânicas combinadas com baixo peso, boa condutividade elétrica e boas propriedades térmicas. Além disso, é um material extremamente versátil, podendo ser utilizada como reforço para diferentes tipos de matrizes poliméricas (KANNADAGULI et al., 2004).

Muita atenção vem sendo dada para o uso de materiais poliméricos como matriz de compósitos, principalmente por apresentarem baixa densidade, baixo peso e a possibilidade de se realizar modificações através da adição de diferentes cargas, que resultam em melhora de propriedades que os polímeros naturalmente não possuem, como condutividade elétrica, resistência mecânica e estabilidade térmica (ASHRAFI et al., 2011).

Em meio a grande quantidade de matrizes poliméricas usualmente empregadas no desenvolvimento de materiais compósitos laminados, a resina epóxi vem se destacando e sendo muito utilizada devido as suas boas propriedades físicas, químicas, alto poder de adesão e

estabilidade dimensional. Entretanto, algumas propriedades podem ser melhoradas, como por exemplo, resistência mecânica e estabilidade térmica. A alternativa mais indicada para a melhora de tais características é a modificação da resina através da incorporação de nanopartículas (ASHRAFI et al., 2011; GARDEA; LAGOUDAS, 2014; LAURENZI et al., 2014; VU et al., 2016).

Nesse sentido, a utilização de materiais a base de carbono como reforço é um tópico de grande interesse, tanto para indústria como para a área da pesquisa, onde o maior destaque é dado aos nanotubos de carbono (NTC). Sua utilização como agente de reforço resulta em ganhos em propriedades mecânicas, como resistência a tração e ao impacto, além de aumentar a estabilidade térmica e condutividade elétrica de determinadas matrizes. Além disso, por apresentar elevada razão de aspecto e grande área superficial, resulta em aumento nos desempenhos das matrizes, mesmo com baixas quantidades de reforço adicionadas (GARDEA; LAGOUDAS, 2014; GUO et al., 2014). Porém, para isso, é de extrema importância a ocorrência de uma boa interação química entre a matriz e a carga aplicada, além de haver uma boa dispersão. Existem diferentes técnicas que ajudam a aumentar a interação entre ambas as partes, sendo denominadas funcionalização, que, na grande maioria das metodologias, é baseada em um ataque ácido nas cargas a serem adicionadas na matriz (LAGOUDAS; THAKRE; BISTRAT, 2010; POZEGIC et al., 2016; SAHOO et al., 2010).

Um outro importante fator relacionado aos NTC é a possibilidade de se realizarem modificações, através da adição de partículas na sua superfície que formam uma espécie de recobrimento, possibilitando a variações em suas características, tanto morfológicas como em propriedades específicas. Apesar de os NTC possuírem um conjunto de excelentes propriedades, essas modificações estruturais, quando realizadas de forma adequada, podem resultar em melhora de suas características químicas, térmicas e óticas (HWANG et al., 2015; ZHENG et al., 2012). O trabalho desenvolvido por (ZHENG et al., 2012) realizou modificações superficiais em NTC através da adição de partículas de CuO utilizando síntese hidrotermal com o objetivo de desenvolver sensores químicos. Neste estudo foi concluído que a modificação dos NTC resultou em aumento considerável na sensibilidade para detecção do gás de amônia. JIANG et al, 2011 descreveu diferentes metodologias para a realização de modificações superficiais em NTC através da adição de partículas metálicas. Em seu o trabalho, o foco foi dado para utilização de partículas

de prata no recobrimento dos nanotubos para avaliação em suas propriedades catalíticas a aplicações em células de combustível.

Com base no que foi apresentado, este estudo tem como objetivo realizar uma modificação em nanotubos de carbono de paredes múltiplas através da incorporação de partículas de sulfeto de zinco, de forma que ocorra um recobrimento da estrutura dos nanotubos com os sulfetos metálicos. Após obter este reforço modificado, adiciona-lo em uma matriz polimérica para aplicação em compósitos estruturais laminados com fibra de carbono e avaliar suas propriedades térmicas e mecânicas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Obter um compósito estrutural laminado formado por fibra de carbono e uma resina epóxi modificada, sendo esta modificação realizada através da adição de nanotubos de carbono recobertos com partículas de sulfeto de zinco obtidos por uma síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

2.2. Objetivos específicos

- Definir o tipo de funcionalização mais adequado;
- Realizar a funcionalização dos nanotubos de carbono;
- Modificar os nanotubos de carbono com as partículas de sulfeto de zinco;
- Realizar as caracterizações morfológicas, estruturais e químicas e térmicas dos nanotubos de carbono puros, funcionalizados e modificados;
- Modificar a resina e utiliza-la na laminação com fibra de carbono;
- Promover a análise térmica da resina epóxi modificada;
- Realizar os ensaios mecânicos dos compósitos laminados com fibra de carbono;
- Avaliar os resultados.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Materiais compósitos

Os materiais compósitos são definidos como a combinação de dois ou mais materiais, diferentes em forma ou composição química, que quando unidos, formam um único componente, com propriedades distintas dos constituintes individuais. Esses materiais têm duas ou mais fases distintas, separadas por uma interface, sendo fundamental a especificação destes constituintes. (JUNIOR, 1984, NUNES, 1989, AQUINO, 2013). O constituinte que é contínuo e está, na maioria das vezes, presente em maior quantidade é denominado de matriz, que tem suas propriedades melhoradas pela incorporação de um outro constituinte, ou agente de reforço, de modo a produzir o compósito (MUELLER, 2004).

De uma forma bastante ampla, pode se dizer que os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ou não ser poliméricos, em que um dos componentes, descontínuo, é responsável por resistir ao esforço (componente estrutural, fase reforço), e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente matricial, fase matriz) (HULL, 1982). Além disso, pode-se dizer que a matriz tem a finalidade de dar forma ao compósito, o protegendo de ações danosas do ambiente e corrosão. É importante salientar que apenas as propriedades das fases não garantem um compósito com boas propriedades, mas sim uma boa interface e quantidades adequadas de cada fase e suas interações químicas/superficiais (AQUINO, 2003).

Recentemente, a área de compósitos e nanocompósitos vem sendo foco de diversos autores, envolvendo polímeros modificados com diferentes tipos de nanopartículas e reforçados com fibra de carbono. No trabalho desenvolvido por SIDDIQUI em 2007, foi utilizada nanoargila como carga adicionada na resina, o que resultou em um aumento significativo na resistência à flexão com uma adição de 3% em peso de reforço. Também foi notado por Siddiqui, que com o aumento da quantidade do reforço argiloso a resistência à fratura teve uma grande diminuição (SIDDIQUI et al., 2007).

MA et al 2014, estudou diferentes tipos de funcionalizações e suas consequências nas propriedades de compósitos baseados em uma resina epóxi modificada com nanotubos de carbono de paredes simples. Neste estudo, foi concluído que o uso de dimetilformamida (DMF) como solvente resultou em uma melhor dispersão dos NTC na matriz polimérica, quando em baixas

concentrações de cargas. A menor presença de aglomerados melhorou a transferência de energia e consequentemente a resistência mecânica dos compósitos. GOJNY *et al.* em 2005 utilizou nanotubos de carbono na modificação de uma resina epóxi. Em seu trabalho ele utilizou um tipo de funcionalização que gerou uma formação de grupos amina nas paredes dos nanotubos, o que resultou em ganhos nas propriedades mecânicas finais da resina epóxi (GOJNY *et al.*, 2006; MA; LARSEN, 2014).

Existem outros trabalhos também envolvendo adição de nanotubos em resinas poliméricas, utilizando diferentes metodologias e formas de funcionalização. GOJNY *et al* 2005 analisou as modificações nas propriedades de uma resina epóxi com a adição de pequenas quantidades de nanotubos de carbono de paredes duplas. Neste trabalho ele concluiu que adições de 0,1% em peso resultou em aumentos no modulo de Young e resistência a tração (GOJNY *et al.*, 2005) .

Se tratando de materiais compósitos, quando a combinação de materiais (matriz e reforço) é realizada de maneira adequada, diferentes propriedades e características podem ser modificadas e melhoradas, onde se destacam a resistência mecânica, rigidez, densidade, resistência a fadiga e a corrosão. Além disso, condutividade elétrica e estabilidade térmica também podem ser aprimoradas. Devido tais características, os materiais compósitos são utilizados em diferentes indústrias, como por exemplo, indústria naval, automotiva, aeroespacial, esportiva, biomédica e demais segmentos que necessitam de alto desempenho.

3.2. Classificação dos compósitos

Uma das grandes vantagens apresentadas pelos materiais compósitos é a sua versatilidade e a possibilidade de se realizarem inúmeras variações em suas composições para se adequarem da melhor forma possível ao tipo de aplicação desejada, podendo responder positivamente aos mais variados tipos de esforços e ambientes. Isso só pode ser alcançado com alterações dos elementos que compõe as fases do compósito, desde que realizadas de forma apropriada.

Os materiais compósitos são classificados de acordo com as fases que os compõe. Geralmente são formados por duas fases, sendo estas chamadas de fase matriz, podendo ser constituída de materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos, e a fase reforço, podendo ser constituída por partículas ou fibras. Ainda existem os compósitos estruturais, que são a combinação de compósitos com materiais homogêneos dispersos na matriz. Dentro dessa classificação se encaixam os compósitos trifásicos, formados por uma matriz modificada com

partículas/nanopartículas e laminadas com fibras. No esquema abaixo pode ser visto uma classificação, com os diferentes tipos de reforços dos materiais compósitos (AQUINO, 2013).

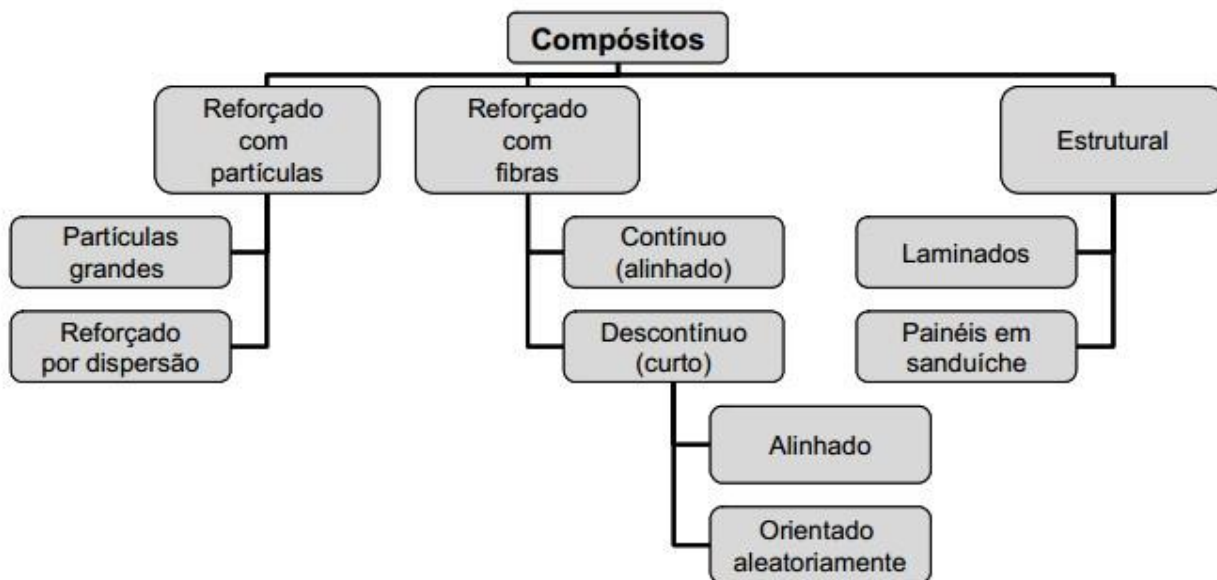


Figura 1: Classificação dos reforços utilizados em materiais compósitos
Fonte: AQUINO, 2003.

3.3. Compósitos de matriz polimérica

Como já foi relatado anteriormente, as matrizes de materiais compósitos podem ser compostas por materiais cerâmicos, metálicos ou poliméricos. A grande vantagem de se utilizar matrizes poliméricas é a sua maior facilidade de processamento e menor custo quando comparada com as demais classes de materiais. Além disso, as propriedades dos polímeros conhecidas por serem inferiores, como por exemplo, resistência mecânica, rigidez, condutividade elétrica e estabilidade térmica podem ser aprimoradas através da adição de cargas reforçadoras ou laminação com fibras, deixando de ser uma barreira para sua utilização. Maiores opções de conformação e facilidade de obtenção de dispositivos com formas mais complexas, também se tornam vantagens da utilização de polímeros como matriz.

Existem muitos estudos relacionados a comparação, avaliação e caracterização de diferentes tipos de matrizes poliméricas, termoplásticas ou termofixas, para utilização na indústria de materiais compósitos. Dentre as matrizes mais pesquisadas estão a epóxi, poliéster, polianilina,

ácido polilático (PLA), poliacrilonitrila (PAN), poliamida e poliuretano (LI et al., 2013; SANO; TANAKA; IMAI, 2015; SINGH; SRIVASTAVA; PRAKASH, 2015).

Grande parte desses estudos tem seu foco voltado para a modificação da matriz através da incorporação de nanopartículas. Nesse sentido, os materiais com estruturas a base de carbono se destacam, como por exemplo, o grafeno, óxido de grafeno e os nanotubos de carbono (HE et al., 2014; LI et al., 2013). Além destes, podemos citar a alumina, titânia (WETZEL et al., 2006), sílica (KANGO et al., 2013), negro de fumo (SANDLER et al., 2003) e vidro (FACTORI, 2009).

3.4. Compósitos estruturais laminados

Materiais compósitos laminados, são compósitos estruturais formados por duas ou mais camadas, geralmente de materiais fibrosos (principalmente fibra de carbono, fibra de vidro ou kevlar) de alto modulo de elasticidade e elevada resistência, unidas por uma resina polimérica (matriz), formando uma espécie de painel, como ilustrado na Figura 2.

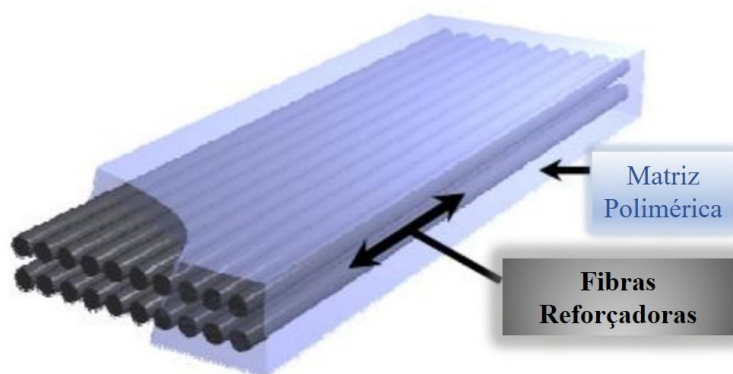


Figura 2: Estrutura de um material compósito laminado composto por fibras e resina.
Fonte: FRIBERG, OLSSON, 2014

Dentro desta definição se encaixa um termo que está sendo muito utilizado ultimamente, denominado polímeros reforçados com fibras (FRP). A família dos compósitos de FRP resulta, sobretudo, da conjugação de fibras contínuas de reforço orgânicas ou inorgânicas, com uma resina polimérica e cargas de reforço, denominadas *fillers* (JUVANDES, 2002), sendo as fibras responsáveis por elevar a resistência mecânica e a resina pela transmissão dos esforços até o reforço. A matriz polimérica influencia ainda na resistência a compressão, ao corte e na delaminação das camadas do material compósito.

Alta resistência mecânica, baixo peso e resistência à corrosão, são algumas das propriedades dos compósitos de FRP que fazem com que estes sejam excelentes alternativas para aplicações estruturais. Porém, essas propriedades são diretamente dependentes de fatores como os materiais que constituem o compósito, a orientação das fibras, quantidade de camadas, quantidade de reforço adicionado, características específicas da resina e a interface entre os materiais constituintes.

3.5. Fibra de carbono

As fibras de carbono fazem parte de uma geração relativamente nova de materiais que apresentam como principais características uma combinação de baixo peso, elevada resistência mecânica e grande rigidez com maleabilidade. Seu alto módulo de elasticidade e resistência dependem do grau de orientação das fibras. Podem ser descritas como fibras que contêm pelo menos 90% de carbono, obtidas pela carbonização controlada de precursores apropriados (HEDGE, 2004). Recentemente as fibras de carbono vêm sendo utilizadas em uma alta gama de aplicações, em diferentes indústrias, onde se destacam a área automobilística, aeroespacial esportes e transporte em geral.

As fibras de carbono (Figura 3-b) geralmente são produzidas a partir de três materiais orgânicos: rayon (polímero celulósico), PAN e piche (alcatrão de petróleo ou de carvão). Além do material de base, outros fatores influenciam nas características finais da fibra como: temperatura final de carbonização da fibra de carbono, etapas de oxidação antes da carbonização a diferentes temperaturas e atmosferas e também o tensionamento da fibra na etapa de oxidação ou carbonização (EDIE, 1998). Este último item é um dos meios utilizados para orientar os planos basais da estrutura do grafite na direção axial da fibra, o que garante uma maior resistência mecânica (CHAND, 2000).

A FC é comercializada na forma de um tecido maleável, formado por um conjunto de milhares de filamentos, podendo ser fabricados com diferentes tipos de entrelaçamentos para formar o tecido final. Na Figura 3-a estão representados tipos de entrelaçamentos que são obtidos e uma manta de fibra de carbono com entrelaçamento 90° na Figura 3-b.

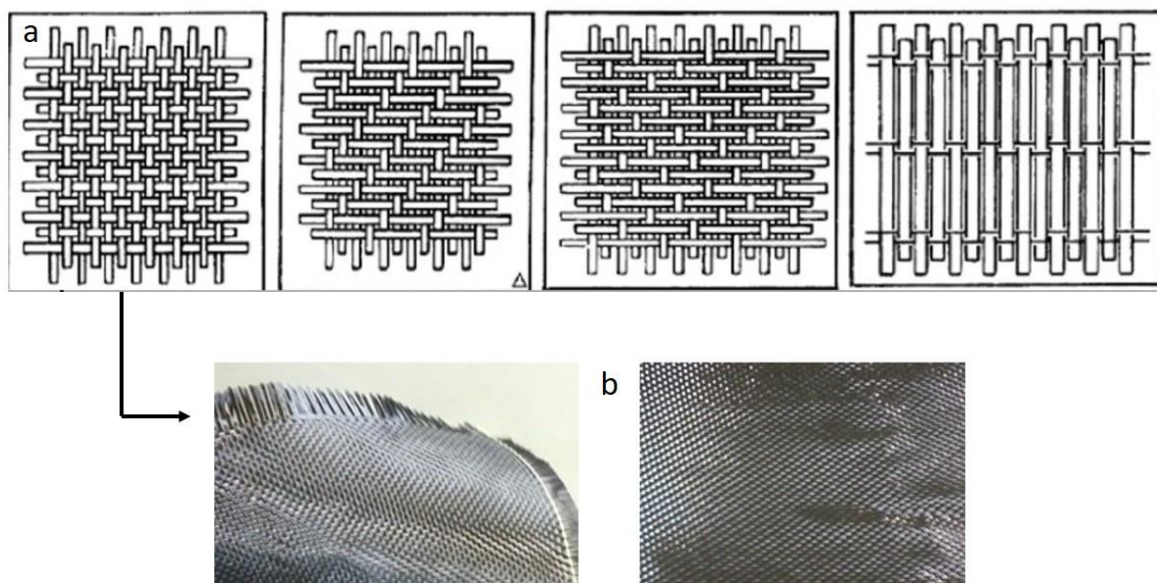


Figura 3: (a) tipos de entrelaçamento das fibras e (b) Fibra de carbono
 Fonte: FRIBERG; OLSSON, 2014, adaptada.

3.6. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono podem ser definidos como um cilindro muito longo de raio nanométrico formado por uma lâmina de grafite enrolada, com átomos de carbono dispostos em uma rede formada por inúmeros hexágonos em cujos vértices se encontram os átomos de carbono. Foi visto pela primeira vez em 1991, por Sumio Lijima e é basicamente outra forma alotrópica do carbono e pode ser classificada estruturalmente de acordo com sua quantidade de camadas: de parede simples (Single Walled Carbon Nano Tubes – SWCNT), double walled carbon nanotubes (DWCNT) e de múltiplas camadas (Multi Walled Carbon Nano Tubes – MWCNT). Na Figura 4 abaixo estão representados os tipos de nanotubos existentes.

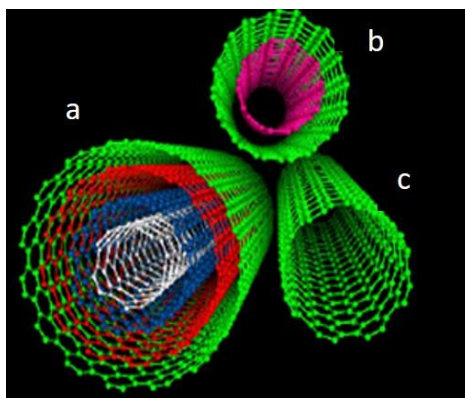


Figura 4: Representação dos tipos de nanotubos de carbono (a) de parede múltipla; (b) de paredes duplas; (c) de parede simples.

Os SWCNT apresentam diâmetros que podem variar entre 0,7 nm e 2 nm, ao passo que, os DWCNT apresentam diâmetros de até 4 nm. Nos MWCNTs, a distância de separação entre suas camadas geralmente é da ordem de 0,34 nm, sendo 3-5 % maior que o espaçamento entre as camadas de grafite sendo este de aproximadamente 0,339 nm. Os MWCNT apresentam diâmetros externos que podem variar de 2– 100 nm, diâmetros internos da ordem de 1 a 3 nm e comprimentos que podem chegar a vários micrômetros (MA; MO; et al., 2010; RIBEIRO, 2011).

Os nanotubos são produzidos através de várias técnicas de síntese, sendo as mais comuns: descarga de arco, ablação por laser e decomposição química de vapor catalisado (CVD ou CCVD). Estas sínteses envolvem a reação de carbono gasoso para formar nanotubos nas partículas do catalisador. Os primeiros nanotubos de carbono foram obtidos a partir do processo de descarga de arco, técnica muito utilizada para produzir fulerenos. A ablação a laser também foi adaptada para a produção de nanotubos de carbono, enquanto que a CVD tem sido a técnica mais utilizada e a mais promissora na obtenção de NTCs (POPOV, 2004)

Os nanotubos de carbono possuem uma vasta área de aplicação principalmente devido à combinação de excelentes propriedades, como alta resistência mecânica e altos valores de condutividade elétrica. Tais propriedades são originadas pela forma como que os átomos de sua estrutura se organizam e interagem entre si. Cada átomo de carbono se liga com outros três átomos, sendo o primeiro e o segundo por meio de ligações simples, e o terceiro por ligação dupla, resultando em quatro ligações. Destas quatro ligações, três são do tipo sigma (σ), extremamente fortes e com elevada energia de ligação, que são responsáveis pelas propriedades mecânicas dos nanotubos. A ligação restante é mais fraca, do tipo pi (π), que devido a fraca interação entre os elétrons resulta nas propriedades térmicas e elétricas dos CNT. Na Tabela 1 podem ser vistas

algumas das excelentes propriedades dos nanotubos de carbono.

Tabela 1: Propriedades dos nanotubos de carbono de parede simples e de parede múltipla.

Propriedade	SWCNT	MWCNT
Densidade específica	0,8 g/cm ³	1,8 g/cm ³
Módulo de Young	1 TPa	0,3 – 1 TPa
Resistência à tração	50 – 500 GPa	10 – 60 GPa
Resistividade	5 – 50. 10 ⁻⁶ Ω.cm	5 – 50. 10 ⁻⁶ Ω.cm
Condutividade térmica	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Expansão térmica	Desprezível	Desprezível
Estabilidade térmica	> 700 °C (no ar); 2800 °C (vácuo)	> 700 °C (no ar); 2800 °C (vácuo)

Fonte: XIE; MAI; ZHOU, p-90, 2005

Devido a todas as excelentes propriedades apresentadas pelos NTCs, além de apresentar uma baixa densidade, ser extremamente leve e apresentar uma elevada razão de aspecto (comprimento pelo diâmetro) e alta área superficial, os NTCs fazem parte de uma classe de materiais ideal para ser aplicado como carga em materiais compósitos, pois mesmo adicionando pequenas quantidades (cerca de 0,1% a 1% em peso), já apresentam um significativo aumento nas propriedades finais do compósito, quando dispersados de forma adequada.

Uma outra característica interessante apresentada pelos NTC é a possibilidade de realizar modificações em sua estrutura, através do recobrimento de partículas cerâmicas e metálicas. Apesar de os NTC, por sua natureza, já apresentarem excelentes propriedades, sua modificação superficial, quando realizada de maneira adequada, pode acarretar em melhoras significativas em suas propriedades químicas, térmicas e óticas.

Como já citado anteriormente, os NTC possuem uma elevada área superficial, característica que atua favorecendo e auxiliando nesse processo de modificação estrutural, pois permite o ancoramento de moléculas, íons e partículas nos espaços entre os nanotubos, recobrando

sua estrutura ou ainda em seus interiores. Com isso, diversas modificações vêm sendo investigadas nos últimos anos, com possibilidades de aplicações em diversas áreas. (LACERDA, 2010).

Existem variadas metodologias utilizadas para a realização da modificação estrutural dos NTC reportadas na literatura. A técnica de descarga por arco é uma das formas seguidamente relatadas, utilizadas para dopagem dos NTC com boro e nitrogênio. Esta técnica também é muito empregada para modificação dos NTC com diferentes partículas metálicas e carbetos metálicos, onde eletrodos de grafite contendo o elemento a ser utilizado como dopante atuam como anodos durante a síntese dos nanotubos. Através desta técnica, mais de 15 modificações com elementos químicos diferentes foram efetuadas. Dentre esses elementos estão o titânio, cromo, cobalto, ferro, níquel, cobre, zinco e tungstênio (TERRONES, 2004).

A modificação dos NTC com materiais cerâmicos também é relatada na literatura. Uma modificação superficial dos NTC com partículas de SiOx foi realizada através do método sol-gel sob pressões e posterior calcinação. O recobrimento de NTC com partículas de cobalto, níquel e titânio também foi obtido através de processos de eletrolise (TERRONES, 2004). A Figura 5 apresenta diferentes imagens de microscopia de modificações realizadas em nanotubos de carbono citadas na literatura,

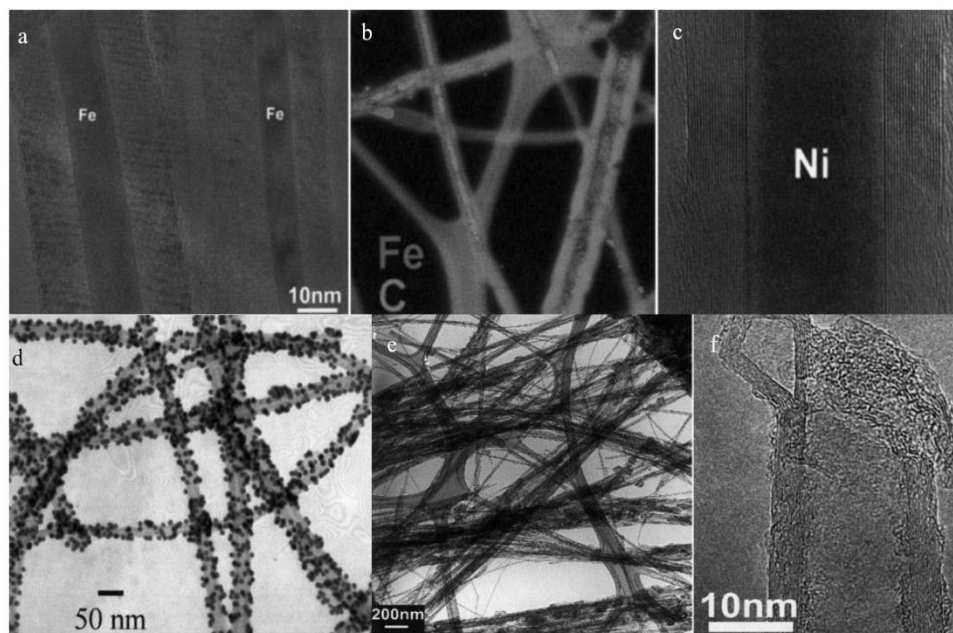


Figura 5: Modificações estruturais dos NTC: (a) e (b) ferro; (c) níquel; (d) prata; (e) e (f) SiOx.
Fonte: (TERRONES, 2004).

3.7. Sulfeto de Zinco

Sulfeto de Zinco (ZnS) um material não tóxico, de baixo custo, semicondutor III e IV com band gap de 3,5 e 3,8 eV, podendo apresentar duas estruturas cristalinas diferentes (wurtzita e esfarelita, Figura 6). Um promissor material para desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotovoltaicos (CHEN; CAO; JIA, 2013; HU et al., 2012).

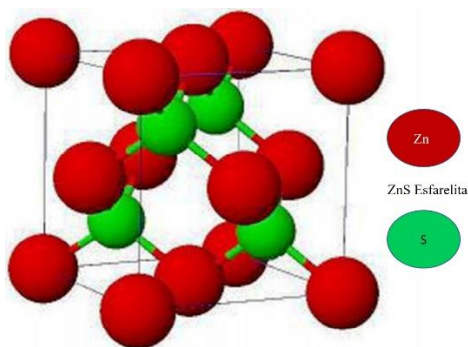


Figura 6: Representação da estrutura cristalina da fase esfarelita do sulfeto de zinco.
Fonte: Tiwari, 2016.

A utilização de ZnS como agente de reforço de materiais compósitos e nanocompósitos é um tópico que não vem sendo muito estudado, porém, existem trabalhos que comprovam que a incorporação de sulfetos metálicos em matrizes poliméricas resulta em grande melhora em suas propriedades térmicas (AGARWAL; SAXENA; KUMAR, 2015; OSUNTOKUN; AJIBADE, 2016).

Uma das formas mais eficientes para a síntese do ZnS é através da Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (MHS), pois trata-se de um método de alta qualidade para a síntese de nanopartículas. Esse processo possui características únicas, dentre elas, tempo e temperaturas de sínteses baixos, melhor reatividade entre os precursores por permitir uma mistura mais homogênea destes, resultando em um material final mais uniforme, com morfologia nanoestruturada, além de ser economicamente viável e não causar danos ambientais pois não se utilizam solventes orgânicos (ORTIZLANDEROS et al., 2012; YU; LIU, 2007; ZHAN et al., 2011). Para a MHS uma solução aquosa contendo os precursores é colocada em um recipiente de politetrafluoretileno (PTFE), sendo este acondicionado em um reator, em aço, selado e então aquecido em forno à temperatura e tempo necessários (CHEN; MAO, 2007). A radiação micro-

ondas acelera o aquecimento e as reações necessárias para a cristalização do material desejado.

3.8. Resina epóxi

As resinas epóxi são resinas poliméricas termofixas bi componentes formadas pela resina e pelo endurecedor (catalizador), que reagem entre si quando misturados, e após determinado tempo, passam do estado líquido para o estado sólido. Elas são formadas pela reação de um diol de alto peso molecular com a epiclorigrina. As resinas mais comuns são produzidas pela reação da epiclorigrina com o bisfenol A ou bisfenol F (HUNTSMAN, 2010). Na figura 7 abaixo segue uma imagem representando a reação que ocorre entre a epiclorigrina com bisfenol A.

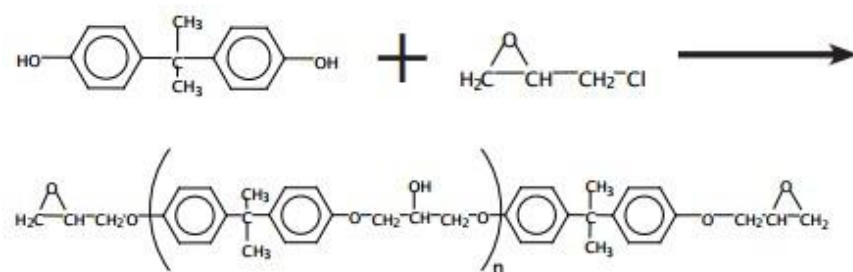


Figura 7: Reação da epocloridrina com bisfenol A na formação da resina epóxi

Fonte: Hunstman, 2010

As resinas epóxi estão entre as mais importantes e as mais utilizadas para produção de materiais compósitos, sendo indicadas para aplicações estruturais ou como adesivos. Apresentam boas propriedades químicas, estabilidade dimensional e propriedades anticorrosivas e elevado poder de adesão, além de apresentar boas propriedades térmicas e mecânicas, propriedades que podem ser melhoradas através de sua utilização como matriz de materiais compósitos modificados. São aplicadas em diferentes setores industriais, como revestimento de embalagens, adesivos em tintas anticorrosivas e pisos industriais, compósitos estruturais, onde são visadas boas propriedades e baixo peso como as indústrias aeroespacial, automobilística e de esportes (TESTONI, 2011).

3.9. Interface

Se tratando do desenvolvimento de materiais compósitos, o fator mais importante a ser estudado durante o seu processamento são as interfaces presentes no material. Interface pode ser definida como a região de transição entre duas fases que compõe o material compósito, sendo

responsável direta pela transferência de propriedades entre a matriz e o reforço. No caso de materiais compósitos trifásicos, envolvendo matriz polimérica reforçada por partículas e laminadas com fibra de carbono, a existência de uma boa região de interface, tanto entre o reforço aplicado e a matriz polimérica, quanto a interface entre a fibra e a matriz modificada é de suma importância para o bom desempenho mecânico e estabilidade do material final.

A adesão fibra/matriz nesses materiais pode se dar por encaixe mecânico das cadeias da matriz polimérica em rugosidades existentes na superfície da fibra, por atração eletrostática, forças de Van der Waals ou ainda pela formação de ligações químicas mais fortes (BURADOWSKI; REZENDE, 2001)

Uma forte ligação na interface fibra/matriz é importante para uma eficiente transferência da energia aplicada sobre a matriz até as fibras, acarretando em um aumento da resistência mecânica do material final. As fibras, responsáveis por suportarem a maior parte da carga aplicada, são mais resistentes que a matriz. Sob a aplicação de uma tensão, a ligação fibra-matriz cessa nas extremidades da fibra (CALLISTER, 2008). A força de adesão existente em uma interface é dada pelo trabalho termodinâmico de adesão que está relacionado à energia de superfície da fibra e da matriz (DILSIZ; WIGHTMAN, 2000; CLINT, 2001). A interface fibra/matriz é diretamente dependente do procedimento realizado para obtenção do compósito, onde a presença de bolhas, excesso de resina ou a presença de regiões que atuem como concentradores de tensão resulta em perda de propriedades.

Quando aplicadas cargas na resina polimérica utilizada como matriz, surge uma região de interface, a matriz/reforço. É de extrema importância que a região de interface nesse caso também seja estudada, pois influencia nas propriedades finais do material. Para que exista uma boa interação nesta interface, é necessária a presença de grupos funcionais atuando na região interfacial, ou seja, formação de sítios ativos. Nesse sentido, a realização de um pré-tratamento nas cargas, previamente à sua adição na resina se torna necessário, resultando em uma criação de grupos funcionais ativos que sejam capazes de se ligar na matriz polimérica.

A realização de processos baseados em ataques químicos nas partículas é uma alternativa para melhorar sua interação com a matriz. Dentre esses processos, se destacam a sinalização e a funcionalização. O processo de funcionalização é um processo químico realizado através de um ataque de ácidos fortes, geralmente em materiais a base de carbono (usualmente nanotubos de carbono e grafite), que resulta na criação de grupos funcionais (OH, COOH, NH₂) nas paredes dos

nanotubos. Esse procedimento auxilia no processo de dispersão das partículas em diferentes solventes e aumenta sua interação com matrizes poliméricas, criando ligações químicas mais fortes entre ambas as fases. Entretanto, esse ataque químico deve ser realizado de maneira controlada, para evitar a degradação demasiada da estrutura carbônica, o que pode resultar em perdas significativas em suas propriedades.

É importante salientar que quando são aplicadas cargas em uma matriz polimérica, existe a possibilidade de se ocorrer um aumento da viscosidade da resina, o que influencia na forma de interação entre fibra e a fase matriz. Quanto maior for a sua viscosidade, menor será sua molhabilidade, ou seja, maior será a dificuldade de se espalhar pela superfície de um outro material e conseqüentemente, menor será sua adesão, sendo importante o controle da viscosidade (VENKATA RAMANA et al., 2010).

4. Materiais e métodos

4.1. Funcionalização dos nanotubos de carbono

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para realizar a funcionalização de nanotubos de carbono, envolvendo diferentes reagentes e metodologias. A metodologia escolhida para este trabalho foi a denominada carboxilação de nanotubos de carbono, descrita no trabalho desenvolvido por GOYANES *et al.* (2007).

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas utilizados possuem dimensões de 6-9 nm de diâmetro por 5 µm de comprimento, com pureza acima de 95% e foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich. Para a sua funcionalização, os NTC foram submetidos a um ataque químico com uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), numa proporção 3:1, ambos em grau analítico P.A. Neste procedimento, 0,5 g de NTC foram adicionados a 15 mL de H_2SO_4 (Synth) e 5 mL de HNO_3 (Synth) e então mantidos em banho ultrassônico (UltraCleaner 1400A) por 2 horas, a uma potência de 40kHz em temperatura ambiente. Em seguida o material foi deixado em repouso por 24 horas. Após este período, a solução foi submetida a um banho de gelo para iniciar o processo de neutralização da solução, que foi realizada através da adição de hidróxido de amônio (NH_4OH , Synth). Após a estabilização do pH 7, se iniciou o processo de filtragem da solução. A solução neutralizada foi filtrada e lavada em filtro de acetato (2 µm) várias vezes para a remoção do sal proveniente do processo de neutralização. Por fim, o material foi seco em estufa, a 50°C por 48 horas. Na Figura 8 está apresentado um esquema do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono utilizado neste trabalho.

Durante a funcionalização, os NTC sofrem modificações em sua estrutura, como descrito no trabalho de Goyanes. O ataque ácido resulta em modificações, preferencialmente nas extremidades das paredes dos nanotubos de carbono, criando grupos funcionais hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH), como representado na Figura 9. Em seu trabalho, também é descrito que, quando realizado de forma correta, o ataque químico não resulta em perdas significativas nas propriedades dos NTC. Sendo assim, esta metodologia atente aos requisitos, pois é um processo que gera os grupamentos funcionais necessários para promover uma interação entre a matriz do compósitos e não afeta as propriedades de interesse dos nanotubos.

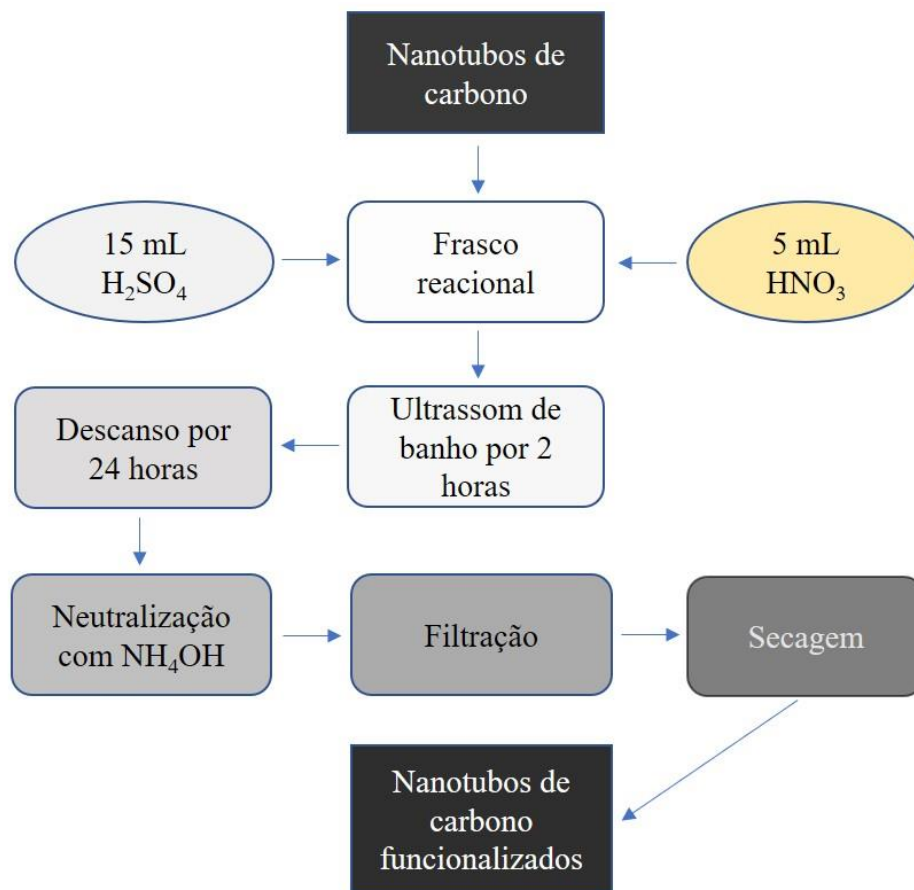


Figura 8: Esquema do processo de funcionalização dos nanotubos de carbono.
Fonte: Imagem própria

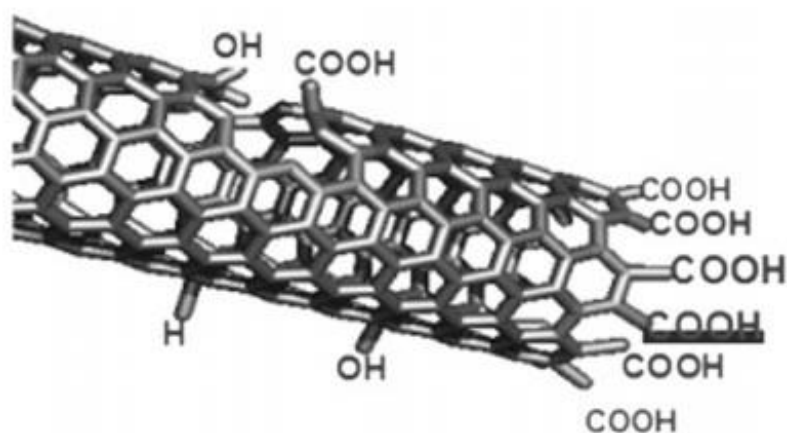


Figura 9: Modificações causadas pela funcionalização na estrutura dos nanotubos de carbono.
Fonte: GOYANES, 2007.

4.2. Obtenção dos nanotubos de carbono modificados com sulfeto de zinco (NTCf-ZnS)

A modificação dos nanotubos através do revestimento de sua estrutura com partículas de ZnS, envolve uma reação em meio aquoso com NTCf, acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, Synth) e tioureia (CH_4N_2S , Synth), que é realizada através do método hidrotermal assistido por radiação micro-ondas (MHS). Primeiramente, uma solução contendo 0,0250 g de NTCf e 50 mL de água destilada foi levada ao ultrassom por 30 minutos para a dispersão dos NTCf. Em seguida, 0,36 g de $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ e 0,72 g CH_4N_2S foram adicionados à esta solução que foi mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 minutos. Na sequência, a solução foi levada a um reator de teflon e colocada em um forno de micro-ondas adaptado (Electrolux, MEF41, Brasil), como mostra a Figura 10, a uma temperatura de 150 °C por 25 minutos. Após o resfriamento natural, as partículas foram lavadas e centrifugadas três vezes em centrífuga de bancada (Daiki, modelo 80-2B) à 2000 RPM por 10 min. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 50 °C por 48 horas. Nas Figuras 11 e 12 estão apresentados esquemas ilustrativos da metodologia empregada na obtenção dos NTCf-ZnS.



Figura 10: Micro-ondas adaptado utilizado para síntese hidrotermal dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS
Fonte: Imagem própria.

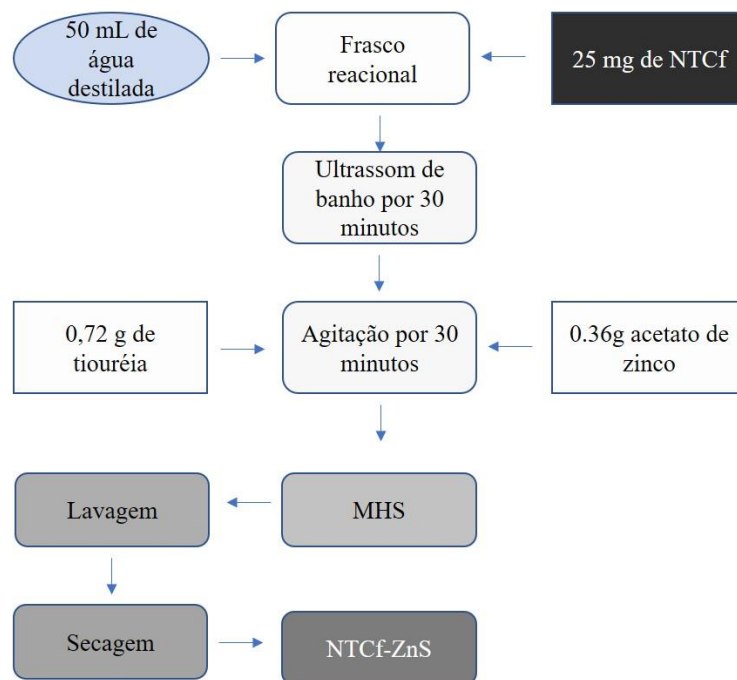


Figura 11: Esquema do processo de síntese dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS
Fonte: Imagem própria

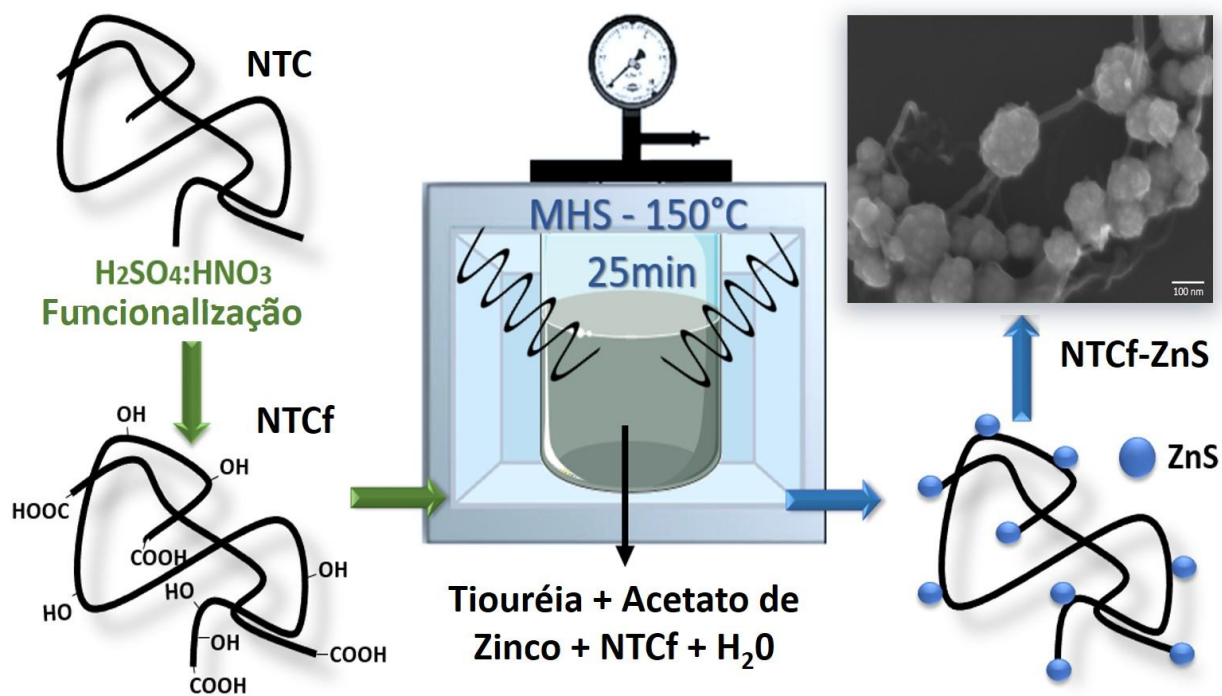


Figura 12: Esquema ilustrando o processo de obtenção dos nanotubos de carbono recobertos com ZnS
Fonte: Imagem própria

4.3. Modificação da resina epóxi

A resina polimérica utilizada foi a resina epóxi MC 1152 A (Epoxy Fiber). Foram confeccionados compósitos com diferentes quantidades de reforços, variando entre 0,1 a 0,5 % em proporção à massa de resina utilizada. Para fins de comparação de desempenho e propriedades, foram testadas amostras contendo NTCf e NTCf-ZnS, além de amostras com a resina epóxi pura, sem a adição de nenhum agente de reforço.

Para a adição dos NTCs na resina, foram pesadas em balança analítica, as quantidades correspondentes de agente de reforço (NTCf/NTCf-ZnS) e de resina. Antes de ser misturada à resina, os reforços foram dispersos em 30 mL de álcool etílico absoluto (Synth) com auxílio de um ultrassom de ponta (Unique – Modelo Derruptor 1000 w, potência de 40 kHz), por 15 minutos. Esta dispersão foi então misturada na resina e levada a um banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida a solução foi mantida em agitação em um agitador magnético com aquecimento, a uma temperatura de 70°C, até a completa evaporação do álcool. Após este período, a quantidade correspondente de catalizador foi adicionada e a mistura mantida em agitação por mais 5 minutos, para então se iniciar o processo de laminação com a fibra de carbono. A proporção resina/catalizador foi de 2,5:1, como indicado pelo fabricante. Tal metodologia foi repetida para todos os tipos de reforços testados. Imagens das resinas pura e modificadas estão apresentadas na Figura 13.

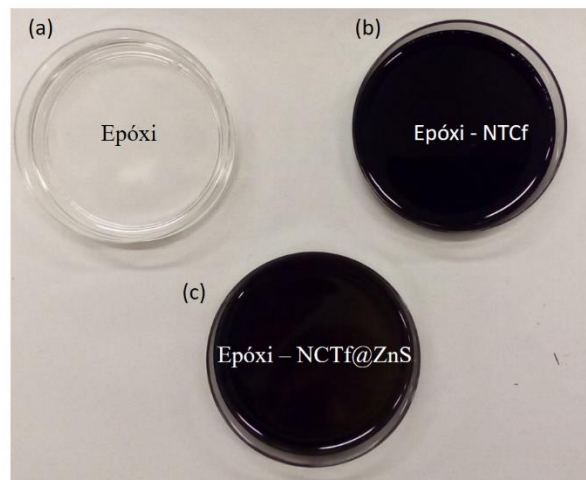


Figura 13: (a) Resina epóxi pura, (b) modificada com NTCf e (c) modificada com NTCf-ZnS
Fonte: Imagem própria

4.4. Confeção dos compósitos

Basicamente, a estrutura final do material compósito é formada por camadas de fibra de carbono unidas pela resina epóxi modificada pela adição dos reforços baseados em NTC, formando um material compósito laminado, sendo constituídos por 3 camadas de fibra de carbono, como está mostrado na ilustração da Figura 14. A fibra de carbono utilizada possui 3000 filamentos de 7 μm de diâmetro e densidade de 1.76 g/cm^3 e foi obtida da disprofiber (Brasil).

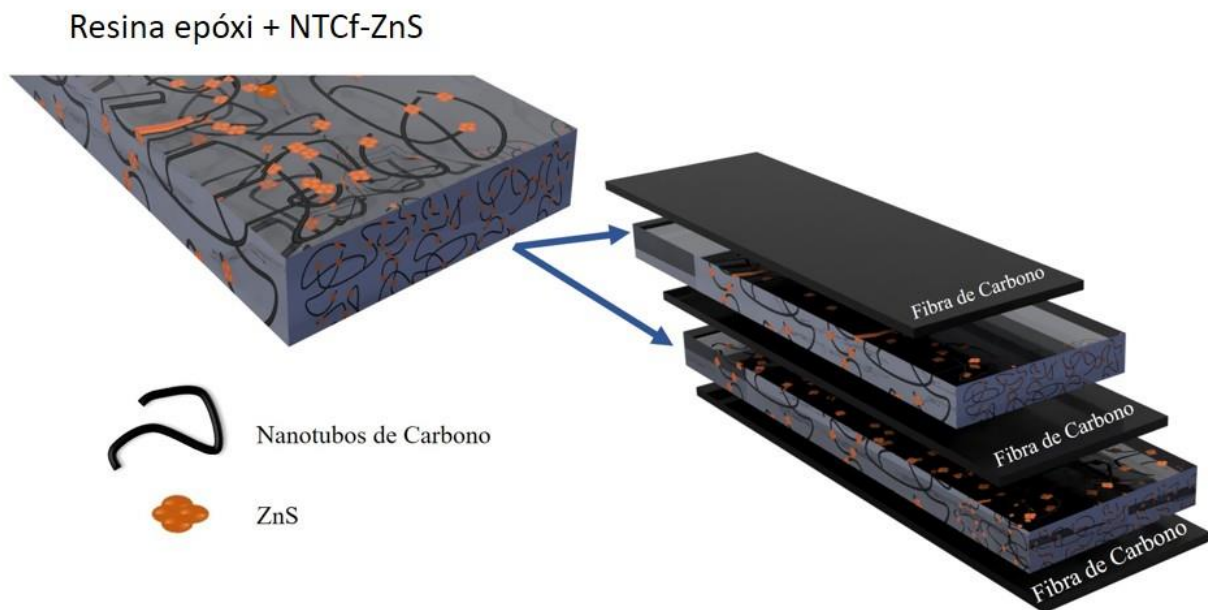


Figura 14: Ilustração da estrutura do material compósito.
Fonte: Imagem própria

A laminação foi realizada com o auxílio de compressão à vácuo, com o intuito de se melhorar a interface e a adesão entre as camadas que formam o compósito, além de auxiliar na remoção de vazios entre suas camadas. Nesse processo, a laminação foi realizada camada a camada, com a resina sendo espalhada sobre toda a superfície da fibra com o auxílio de uma espátula de silicone. Após as três camadas de fibra estarem sobrepostas, mais três camadas de tecidos foram utilizadas. A primeira camada, denominado *peel ply* (Figura 15 a), utilizado para evitar a formação de bolhas no interior do material laminado, e auxiliar o espalhamento da resina. A segunda camada foi um filme plástico perfurado (Figura 15 b), utilizado para auxiliar a retirada

do excesso de resina presente na superfície do laminado. Por último foi utilizado um filme absorvente, responsável por absorver todo o excesso de resina presente no compósito (Figura 15 c). Finalmente, o material foi colocado dentro de uma bolsa de vácuo, devidamente vedada. Essa bolsa é conectada a uma bomba de vácuo, que quando ligada, remove o ar presente em seu interior, aumentando a pressão nas faces do compósito, melhorando o espalhamento e penetração da resina entre as fibras. Todas as amostras foram mantidas a vácuo por um período de 24 horas. Na Figura 16 pode ser visto uma imagem do processo de laminação com auxílio de compressão por vácuo.

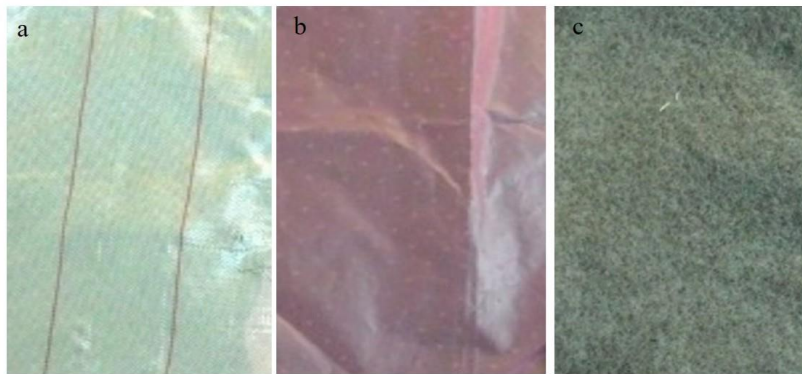


Figura 15: Camadas utilizadas na laminação: (a) *Peel Ply*; (b) Filme plástico perfurado; (c) Filme absorvente.
Fonte: Imagem própria.



Figura 16: Processo de laminação do compósito com auxílio da compressão por vácuo
Fonte: Imagem própria.

4.5. Técnicas de caracterização

4.5.1. Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica utilizada para obter características estruturais de materiais, permitindo investigar suas fases cristalinas, através da interação de raios-X emitidos por um alvo metálico e a amostra em questão (BLEICHER; SASAKI, 2000). Por meio desta técnica, foi avaliado quanto a estrutura, o sucesso na síntese das partículas de ZnS utilizadas no recobrimento dos NTC. A análise foi realizada em um difratômetro XRD 7000, da marca Shimadzu, com fonte de radiação CuK α (0,154 nm, 40 kV e 30 mA) e varredura feita entre 10° e 70°, com taxa de varredura de 0,5° min⁻¹.

4.5.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização estrutural utilizada para avaliação de presença de defeitos estruturais em diferentes tipos de materiais. É uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais a base de carbono, como grafeno e nanotubos de carbono. A espectroscopia Raman fornece informações quanto a estrutura eletrônica e vibracional da amostra em questão por meio de geração de um espectro caracterizado pela presença de picos associados a comportamento eletrônico e presença de defeitos ou desordem em suas estruturas (LIU et al., 2015). Com a realização desta técnica, foi possível obter informações sobre a estrutura química dos NTC. O espectro Raman foi obtido em um espectrômetro Jobin Yvon T64000 equipado com sistema de refrigeração de N₂ com precisão de ± 2 cm⁻¹. O sistema de excitação utilizado foi uma laser Nd:YVO₄ modelo Verdi V-5. Foram analisados os NTCf e os NTCf-ZnS particulados, a fim de se verificar as mudanças na estrutura química dos nanotubos ocorridas pela funcionalização e pelo recobrimento do ZnS no NTC. Para fins de comparação, NTC puros também foram analisados por esta técnica.

4.5.3. Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de caracterização térmica baseada na perda de massa do material em função da temperatura e do tempo. Foi avaliado o comportamento térmico da resina epóxi modificada pela adição dos reforços de NTCf e NTCf-ZnS, variando suas

concentrações entre 0,1 e 0,5% em massa de reforço, proporcional a quantidade de resina epóxi. Para este ensaio, a modificação da resina epóxi foi realizada da mesma forma apresentada na seção **4.3 – Modificação da resina epóxi**. Após ser realizado o procedimento de modificação, a resina modificada, ainda na forma líquida, foi vazada em uma placa de petri e mantida 48 h em um dessecador até sua completa polimerização. Após este período, pequenos discos, pesando aproximadamente 10 mg foram utilizados para os testes no equipamento DTA-TG 60H, da marca Shimadzu. As amostras foram avaliadas em atmosfera de ar, de 25 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Para melhor entender o seu comportamento, foram testados também apenas os reforços particulados, utilizando as mesmas condições de ensaio (CALLISTER, 2002).

4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

A técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de elétrons por um canhão de aplicação de um campo elétrico (FESEM) é uma poderosa ferramenta utilizada na visualização morfológica dos materiais, podendo chegar a ampliações de até 500000x, com excelente resolução. Através desta técnica é possível comprovar a eficiência da técnica utilizada para a obtenção de um bom recobrimento dos NTCf com as partículas de ZnS. O equipamento utilizado foi um FESEM da marca Zeiss, modelo Auriga, com sinal InLens e operados a 5 keV. Para o preparo das amostras para a análise as amostras primeiramente foram dispersas em álcool etílico absoluto em ultrassom de banho e em seguida depositadas em um substrato de silício. Após a completa evaporação do álcool, foram levadas ao equipamento para obtenção das imagens.

4.5.5. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) foi realizada com o intuito de se avaliar qualitativamente quanto a composição química dos materiais observados no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo. O equipamento utilizado foi um FESEM da marca Zeiss, modelo Auriga

4.5.6. Ensaio mecânicos

Os compósitos laminados com fibra de carbono foram avaliados mecanicamente através de ensaios de tração e de impacto. O ensaio de tração consiste basicamente na avaliação da resistência de um determinado material quando este sofre um esforço de tração, onde os corpos de prova são presos por “garras” em suas extremidades superior e inferior, como está exibido na Figura 17 (a). Os ensaios foram realizados no laboratório do curso de mecânica do Instituto Federal Sul-rio grandense - Pelotas (IFSul), em uma máquina de ensaios universal da marca EMIC, modelo DL-10000 (Figura 17 (b)).



Figura 17: Ensaio mecânicos (a) Ensaio de Tração e (b) Máquina de ensaios universal EMIC - DL 10000
Fonte: (a) Imagem própria e (b) EMIC – www.emic.com.br

Os testes foram realizados de com corpos de prova de dimensões de 150 mm x 15mm x 1mm (Figura 18). Algumas adaptações nos corpos de prova foram realizadas previamente ao ensaio, através da fixação de pequenas chapas de alumínio com dimensões de 3,6 mm x 15 mm x 1 mm, com o intuito de se amenizarem problemas de escorregamento e fratura no interior das garras, tornando os resultados obtidos nos ensaio mais confiáveis. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada grupo testado



Figura 18: Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração
Fonte: imagem própria

O ensaio de impacto realizado foi do tipo charpy, cujo princípio é a avaliação da quantidade de energia que o material absorve ao sofrer um impacto, através da queda de um pendulo com valores de peso e altura inicial conhecidos. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios charpy Pendelschlagwer 500/150cmkg, nas dependências do laboratório do curso de mecânica do Instituto Federal Sul-Rio Grandense - Pelotas (IFSul). Os ensaios foram realizados com corpos de prova de dimensões de 90 mm x 13 mm x 1 mm e entalhe de 2 mm de profundidade e 45° (Figura 19), em uma máquina de ensaios charpy Pendelschlagwer 500/150cmkg. Foram utilizados 7 corpos de prova para cada grupo testado.

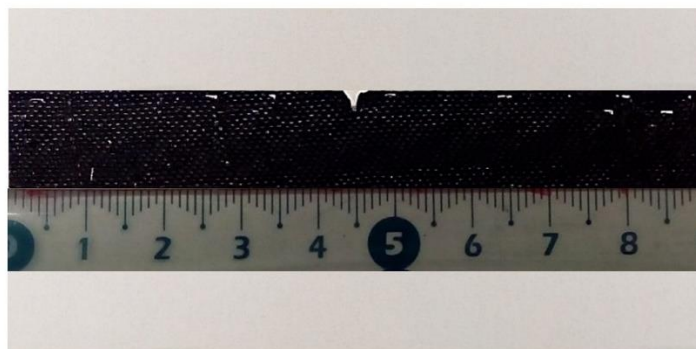


Figura 19: Corpo de prova utilizado nos ensaios de impacto do tipo charpy
Fonte: Imagem própria

5. Resultados

5.1. Difração de Raios-X

O ZnS, os NTCf e os NTC@ZnS particulados foram estruturalmente avaliados pela difração de raios-X. Os difratogramas obtidos estão expostos na Figura 20. Pode ser observado a presença de picos característicos da estrutura esfarelita da fase ZnS, que está de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS nº 05-0566. O difratograma apresenta 3 picos destacados, em 29° correspondente ao plano (1 1 1), em 47° referente ao plano (2 2 0), e o ultimo em 57°, referente ao plano (3 1 1). Também pode ser visto um pico em 26°, referente ao plano (0 0 2) da estrutura dos NTC. Com base nos resultados apresentados, é possível confirmar que o processo de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas é uma técnica simples e efetiva para a síntese de ZnS, necessitando pouco tempo de síntese e de baixas temperaturas (JAYALAKSHMI; RAO, 2006).

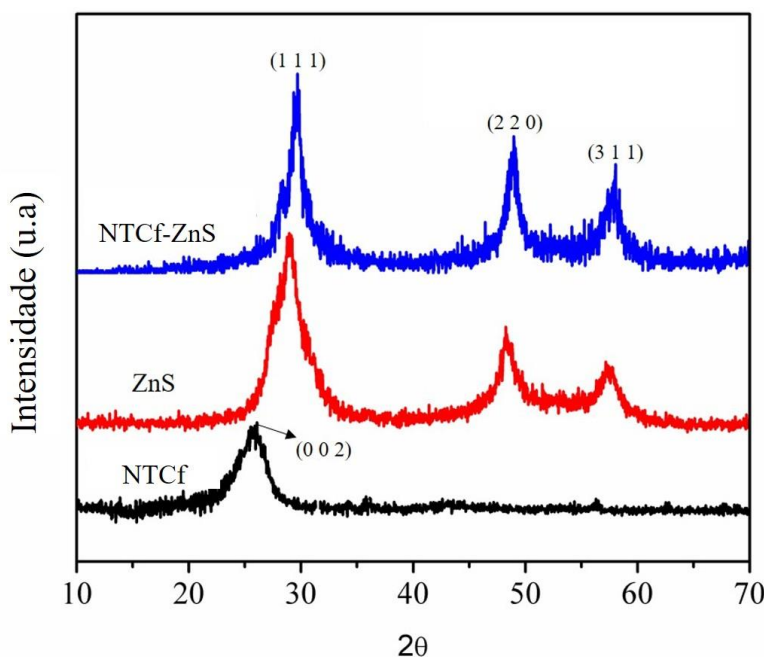


Figura 20: Difratogramas de raios-X dos reforços de NTCf, ZnS e do NTCf-ZnS.

5.2. Espectroscopia Raman

A estrutura química dos reforços foi caracterizada pela espectroscopia Raman, afim de se observar mudanças causadas pela modificação dos NTC, tanto pela funcionalização quanto pelo

recobrimento com ZnS e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21. No espectro Raman, para todas as amostras analisadas, estão presentes as duas bandas típicas do grafite: a banda G (próxima a 1590 cm^{-1}) referente a ligações atômicas de pares sp^2 das cadeias dos nanotubos (BOKOBZA; ZHANG, 2012); e a banda D (próximo a 1350 cm^{-1}) referente a desordem da estrutura carbônica dos nanotubos, causadas pela presença de pequenos defeitos e espécies químicas oriundas da funcionalização (GUADAGNO et al., 2011; HE et al., 2014). Além disso, a análise da banda G pode revelar importantes informações relacionadas a estrutura dos nanotubos. O espectro Raman das três amostras analisadas apontam para a presença de duas bandas entre $1500 - 1650\text{ cm}^{-1}$. A posição e a área desses picos fornecem informações com relação ao processo de funcionalização sofrida pelas amostras. Para ajudar no entendimento dessas bandas, foi utilizado a técnica de double-Lorentzian-peak.

O espectro Raman da amostra de NTCf, apresentou uma pequena variação na posição de suas bandas G e D', sendo estas variações 1 e 2 cm^{-1} , respectivamente. Um comportamento semelhante foi observado por (BHALERAO et al., 2012). Um maior deslocamento foi observado para a amostra de NTCf-ZnS, com 11 cm^{-1} para a banda G e 9 cm^{-1} para banda D'. Se é esperado que o tratamento químico realizado na funcionalização aumente a quantidade de defeitos na estrutura dos NTC, como reportado por (YANG et al., 2010). O pequeno deslocamento ocorrido para a amostra de NTCf pode ser relacionado com o fato de os NTC terem sido utilizados sem uma purificação previa. O maior deslocamento apresentado pela amostra contendo NTCf-ZnS pode ser relacionado com um efeito de dopagem tipo n do ZnS nos NTC, como já foi descrito para dopagem de NTC com ferro e outros metais alcalinos (ADO JORIO; DRESSELHAUS, 2008; BHALERAO et al., 2012; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1981). Os NTCf-ZnS podem atuar como dopantes tipo p ou tipo n, que dependem dos processos realizados na sua síntese (ECHENDU et al., 2013).

Uma outra técnica interessante para se analisar o grau de degradação de estruturas a base de carbono, como grafite, grafeno e nanotubos de carbono é a relação entre as áreas das bandas D e G (ID/IG). Os valores calculados para as amostras foram 1,79, 1,41 e 1,11, para os NTC, NTCf e NTCf-ZnS, respectivamente, indicando um fenômeno de purificação causado pela funcionalização. Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos nos deslocamentos das bandas.

Uma segunda banda D foi observada para valores em torno de 2685 cm^{-1} . Esta banda é relacionada com as propriedades eletrônicas e a desordem das estruturas dos NTC. Foi observado uma redução na intensidade desta banda para o NTCf e após a ancoragem das partículas de ZnS. As mudanças na intensidade da banda 2D indica um efeito nas propriedades elétricas dos nanotubos, causadas pela funcionalização e pelo recobrimento com ZnS

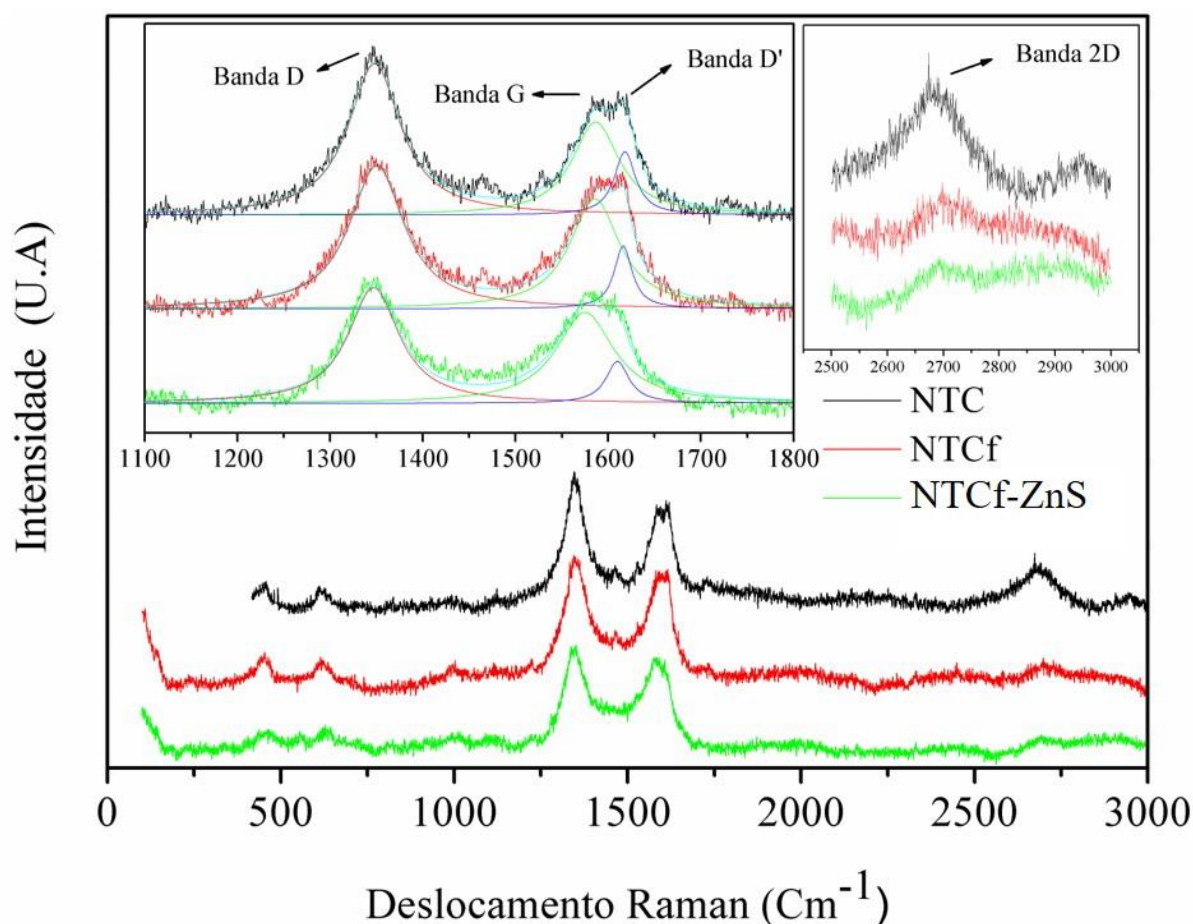
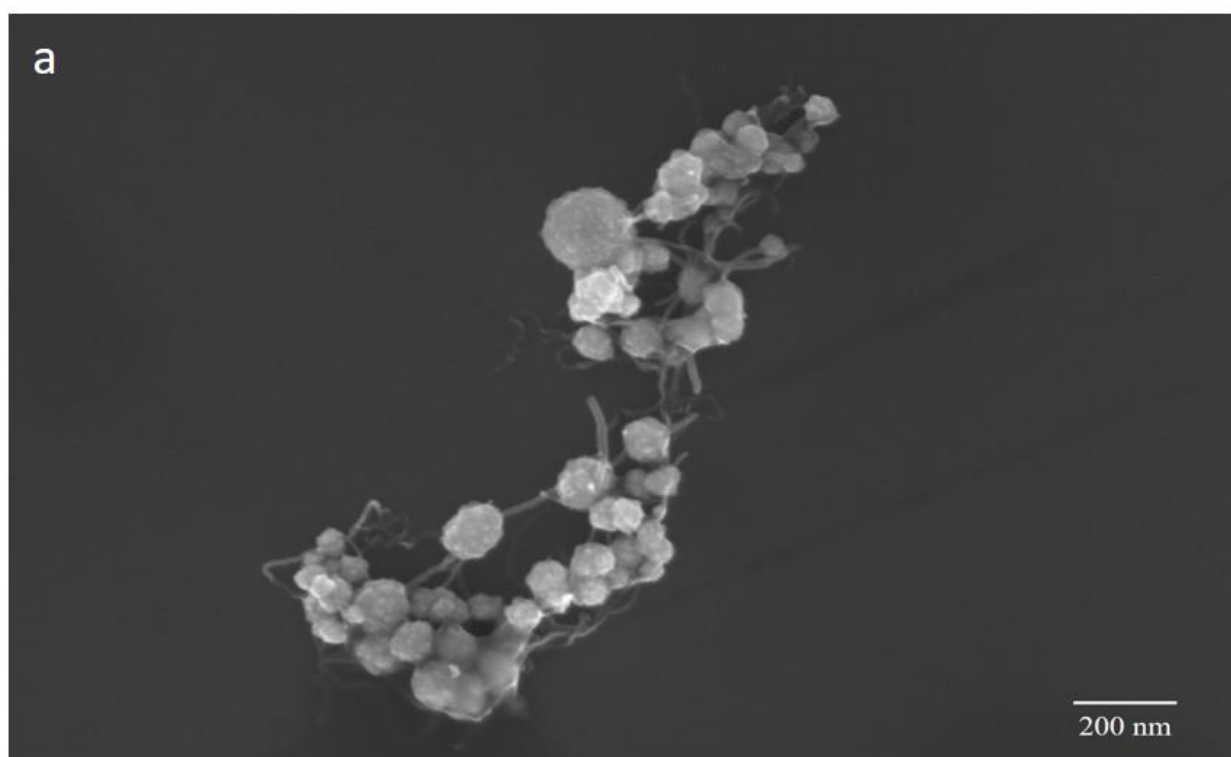


Figura 21: Espectro Raman das amostras de NTC puro, NTCf e NTC@ZnS

5.3. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

A microscopia FESEM foi utilizada para se observar a estrutura dos NTC@ZnS, a morfologia das partículas de ZnS e também a qualidade do recobrimento obtido pelo sulfeto metálico na estrutura dos NTCf. As imagens estão expostas nas Figuras 22 e 23. Através das micrografias é possível observar a formação de partículas de ZnS, com estrutura bem definida e formato esférico, corroborando com os resultados apresentados na difratometria de raios-X. Além disso, é possível verificar a existência de um bom recobrimento dos nanotubos com as partículas de ZnS, com uma boa distribuição das partículas em sua superfície e pequenas regiões que não foram recobertas, indicando a eficácia da utilização da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, tanto para síntese do ZnS como para o processo de recobrimento dos nanotubos.



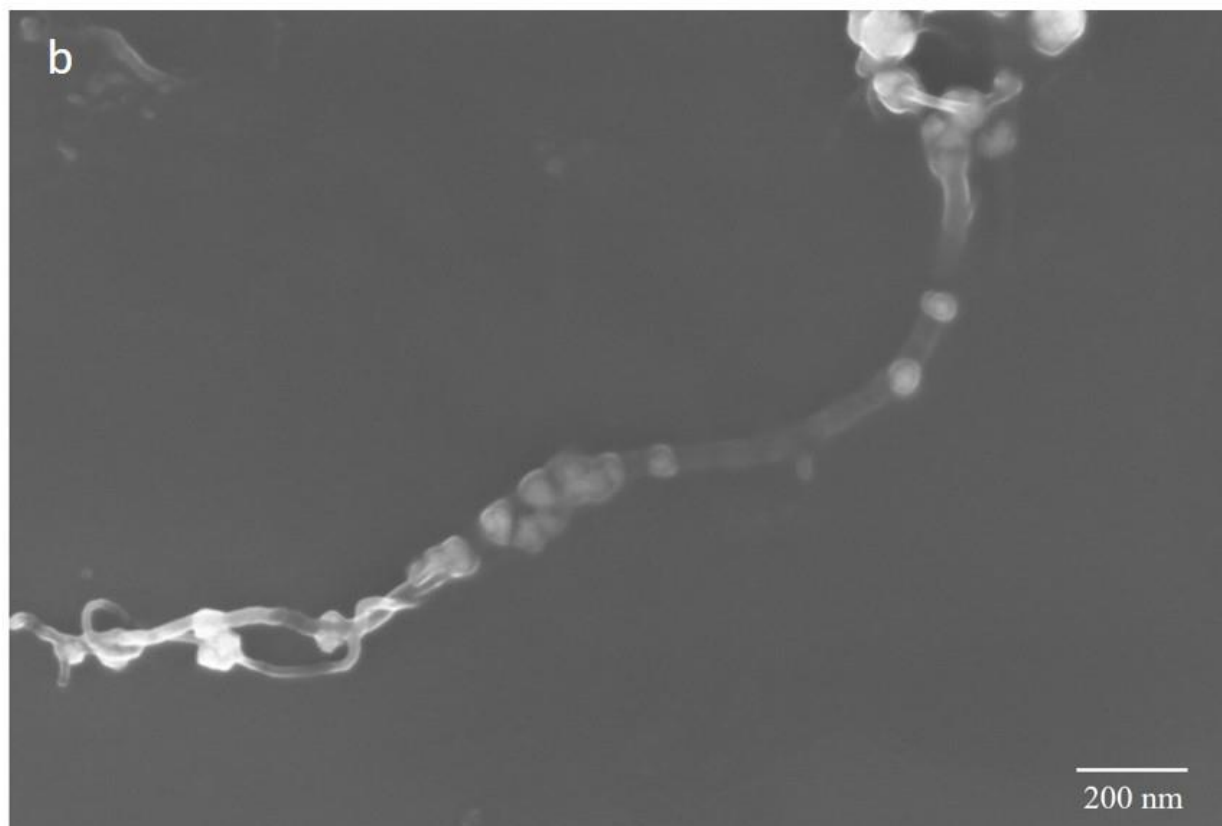


Figura 22: (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) das amostras de NTCf-ZnS

5.4. Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

O gráfico obtido no EDS realizado nas amostras que tiveram sua morfologia observada por FESEM está exposto na Figura 24. O resultado obtido indicam a presença de Zinco e enxofre, elementos que formam o sulfeto de zinco. Além disso, foram observadas a presença de oxigênio e carbono, referentes aos nanotubos de carbono. Também existe um pico referente ao silício, referente ao material utilizado como substrato para a deposição das amostras para a análise.

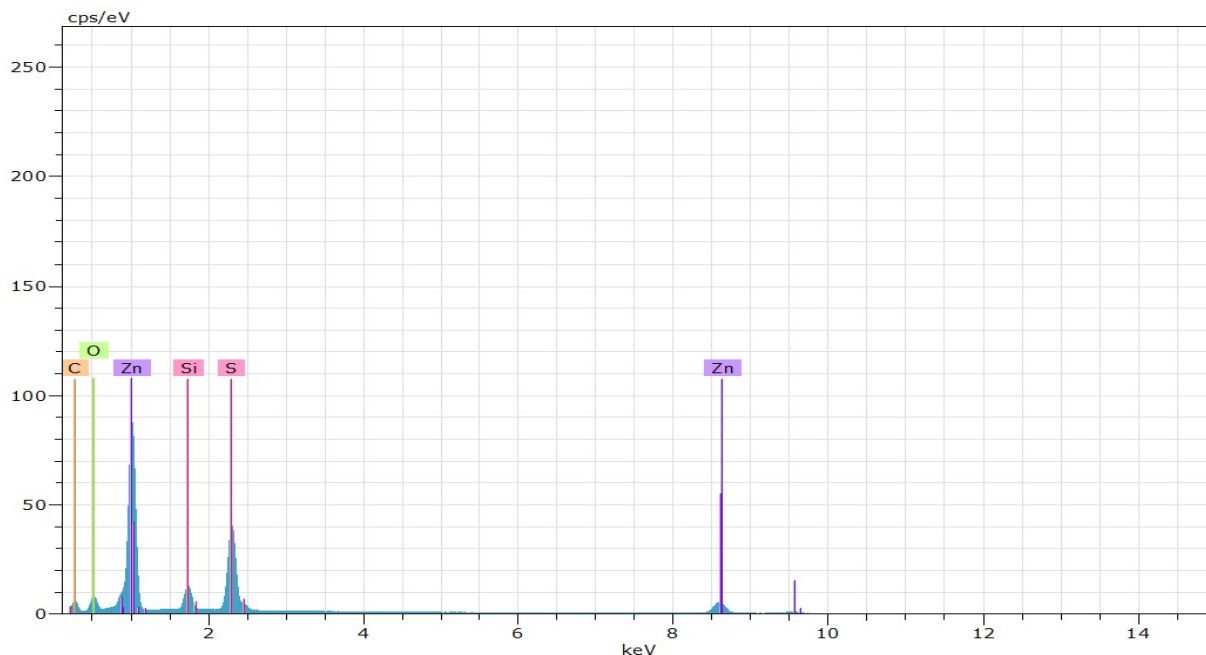


Figura 23 Resultado obtidos por espectroscopia e raios x por dispersão de energia.

5.5. Termogravimetria

Análises termogravimétricas dos NTCf e NTCf-ZnS utilizados como reforços foram realizadas e os resultados estão na Figura 24. Os NTC puros, que não passaram por nenhum tratamento químico ou térmico também foram testados afim de se comparar os resultados com as demais amostras. Foram observados comportamentos bem distintos entre as três amostras testadas. Os NTC puros, mostraram uma estabilidade térmica em torno de 510 °C, sendo completamente degradados à 580 °C, sem uma perda de massa significativa até uma temperatura de 450 °C. As amostras que passaram pelo processo de funcionalização (NTCf e NTCf-ZnS) apresentaram um comportamento diferente, ocorrendo pequenas perdas de massa em temperaturas mais baixas, sendo que para a amostra de NTCf esta perda foi mais evidente, devido a presença de grupos funcionais OH e COOH, que por natureza, tem maior volatilidade e sofrem degradação em temperaturas mais baixas. Ainda como consequência do processo de funcionalização, a estabilidade térmica dos NTCf foi a menor, devido à criação de defeitos na estrutura dos nanotubos. (YOONESSI et al., 2014). Dentre os três reforços testados, os NTCf-ZnS apresentaram o melhor desempenho, com estabilidade térmica de aproximadamente 580 °C, com sua estrutura carbônica sendo completamente degradada á 620 °C. Para temperaturas superiores, apenas as

partículas de ZnS resistiram e não foram degradadas, como pode ser visto na curva da figura 24, onde apenas aproximadamente 30% da massa da amostra foi perdida. A maior estabilidade térmica dos NTCf-ZnS pode ser explicada pela presença de um bom recobrimento dos nanotubos com os sulfetos metálicos, que por natureza são mais estáveis termicamente, e que criam uma espécie de barreira para degradação da estrutura carbônica dos nanotubos, como pode ser visto no esquema apresentado a Figura 24 (b) e (c). É importante salientar que o sucesso na obtenção de um bom recobrimento dos nanotubos está diretamente relacionado com o grau de dispersão das cargas previamente ao tratamento realizado no processo hidrotermal. Nesse ponto, o processo de funcionalização química é um fator chave, pois auxilia neste processo de dispersão e favorece o ancoramento das partículas nos nanotubos devido aos defeitos criados em sua superfície.

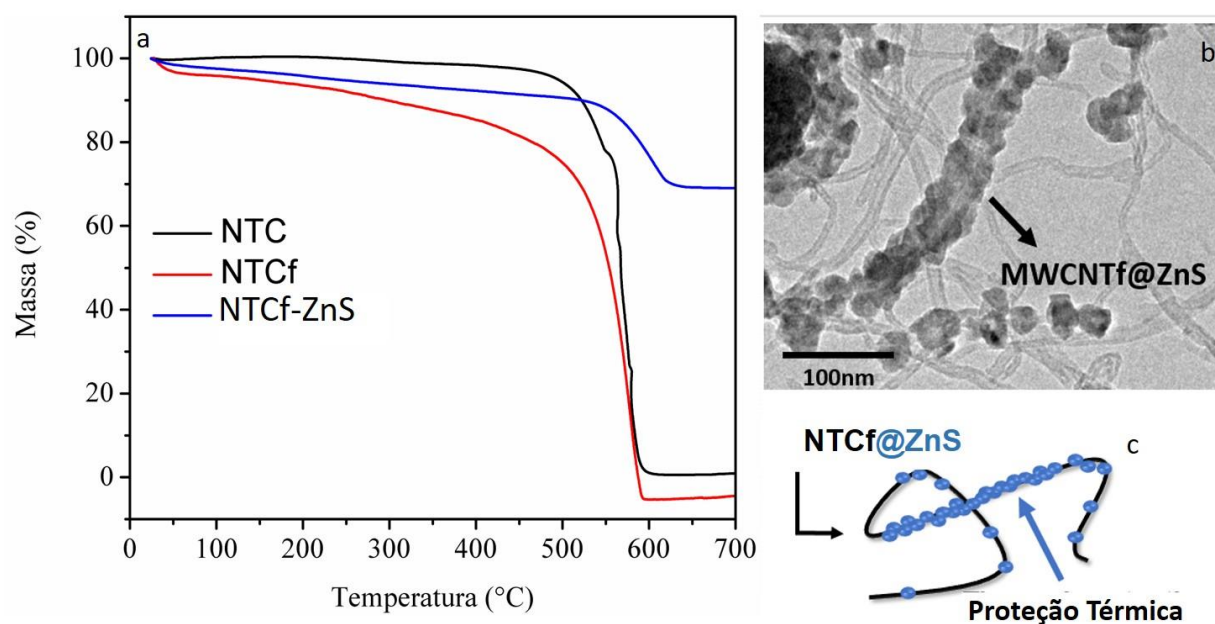


Figura 24: (a) Curvas termogravimétricas dos nanotubos de carbono puro, funcionalizados e recobertos com ZnS; (b) Imagem de MT das partículas de NTCf-ZnS e (c) ilustração mostrando a barreira de proteção térmica dos NTCf-ZnS

A estabilidade térmica da resina epóxi modificada com NTCf e NTCf-ZnS também foi analisada por termogravimetria e os resultados estão nas Figuras 25, 26 e 27. Para fins de comparação, apenas a resina pura, sem nenhum tipo de reforço também foi testada. As resinas modificadas apresentaram um comportamento semelhante, onde a temperatura inicial de

degradação para todas as concentrações de reforços foram maiores, quando comparada com a resina pura, indicando que as utilizações dos reforços melhoraram a estabilidade térmica da matriz polimérica. A Tabela 2 resume os resultados obtidos, comparando as temperaturas e a sua respectiva quantidade de perda de massa para todas as amostras testadas.

Tabela 2: Temperaturas de degradação para diferentes tipos de reforços e concentrações

Tipo de reforço/Quantidade (% em massa)	Temperatura de degradação (°C)					
	T5%	T10%	T20%	T30%	T40%	T50%
Epoxi pura	122	155	221	334	357	366
Epoxi/NTCf 0,1%	169	219	320	344	351	351
Epoxi/NTCf 0,3%	142	179	297	342	351	360
Epoxi/NTCf 0,5%	134	168	245	335	345	353
Epoxi/NTCf-ZnS 0,1%	138	177	264	348	359	368
Epoxi/NTCf-ZnS 0,3%	140	177	296	348	357	366
Epoxi/NTCf-ZnS 0,5%	159	205	315	349	357	366

Com os resultados apresentados na Tabela 2, pode ser visto que até 30% de degradação, a matriz modificada com ambos os reforços apresentou melhor estabilidade térmica, com maiores temperaturas de degradação em relação a resina pura. Acima de 30 %, ponto onde o polímero começou a sofrer uma maior degradação, o comportamento de todas as amostras foi similar, com uma grande perda de massa e uma pequena variação de temperatura, chegando a 50% de degradação à 366 °C.

Na Figura 25 pode se observar a diferença entre as curvas correspondentes à resina epóxi pura e a resina modificada. Foram plotadas nesta imagem a melhor curva referente a cada reforço testado, além de um termograma da resina pura. Nesta imagem pode verificar mais claramente a influência da utilização dos reforços na estabilidade térmica da matriz, onde para temperaturas inferiores à 350 °C, as matrizes modificadas sofreram menor degradação quando comparadas com a resina pura. Além disso, pode se notar que as curvas apresentam 3 estágios de degradação bem definidos: o primeiro, em temperaturas entre 100 °C e 330 °C, referente a evaporação de umidade, solventes e espécies voláteis. O segundo estágio, entre 330 °C à 390 °C, alusivo à degradação da

matriz polimérica e o terceiro estágio, começando em 450 °C com a combustão e degradação da estrutura carbônica das amostras. (MEHL et al., 2014; YOONESSI et al., 2014)

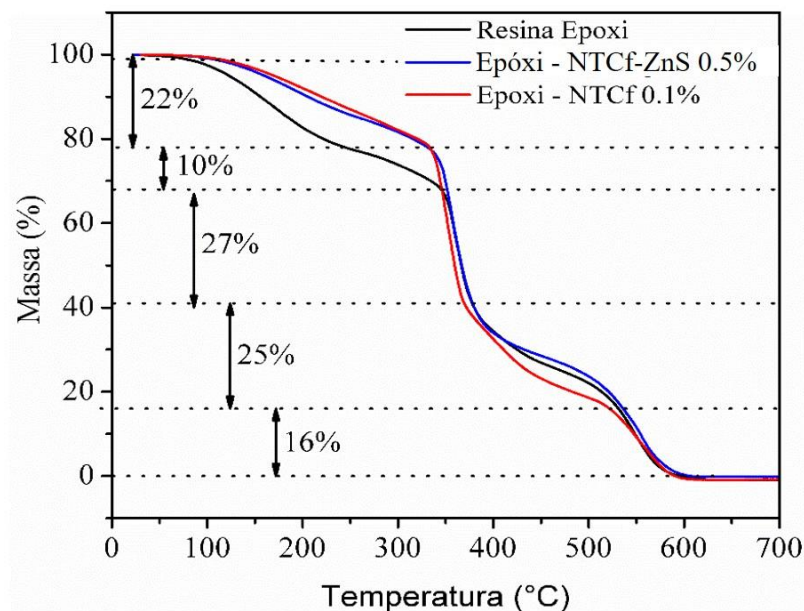


Figura 25: Curvas termogravimétricas da resina pura, modificada com NTCf e modificada com NTCf-ZnS.

A Figura 26 exibe os termogramas da resina epóxi modificada com diferentes concentrações de NTCf. As curvas mostram que a amostra contendo 0,1% de NTCf teve o melhor resultado, quando comparada com as demais, possivelmente pelo fato de o reforço estar mais bem disperso na matriz.

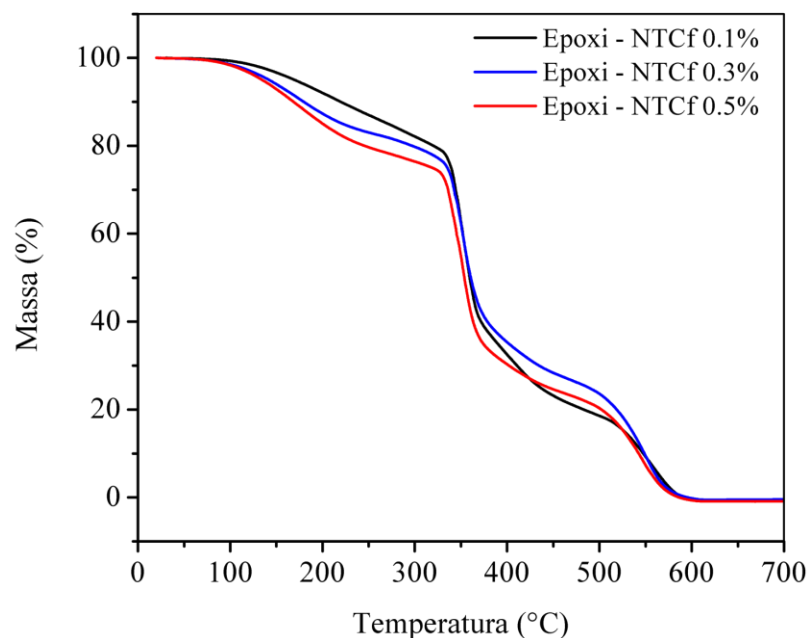


Figura 26: Curvas termogravimétricas da resina epóxi modificada com NTCf para diferentes concentrações

Para temperaturas maiores, acima de 300 °C, a resina contendo NTCf-ZnS teve melhor desempenho, com maior estabilidade térmica, indicando que a modificação dos NTCf através do revestimento com ZnS criou uma barreira que dificultou a degradação e a volatilização da matriz epóxi. Essa teoria é sustentada pelo fato de que o aumento da quantidade de reforço contendo o recobrimento dos nanotubos com os sulfetos metálicos resultou em uma maior estabilidade térmica, comportamento diferente do apresentado pelas amostras sem revestimento. Os resultados estão apresentados na Figura 27.

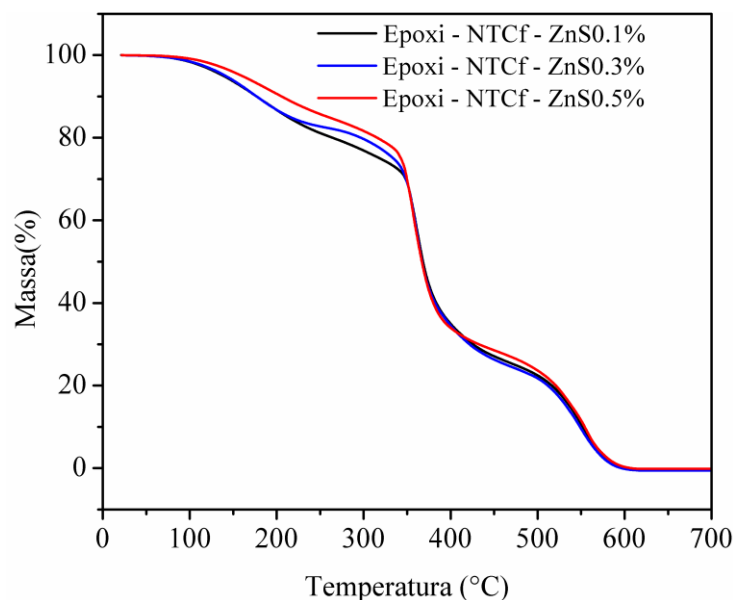


Figura 27: Curvas termogravimétricas da resina epóxi modificada com NTCf-ZnS para diferentes concentrações

5.6. Ensaios mecânicos

Ensaios de tração e impacto foram realizados para avaliar o efeito dos reforços nas propriedades mecânicas dos compósitos laminados com fibra de carbono. A resistência a tração de compósitos que possuem fibra de carbono como um de seus componentes, na grande maioria dos casos, apresentam um comportamento dominado pela FC, entretanto, neste trabalho foi observado um aumento considerável na resistência à tração e energia absorvida no impacto para as amostras contendo NTCf e NTCf-ZnS, para todas as concentrações testadas, o que está de acordo com estudos previamente realizados (MONTAZERI et al., 2010; SINGH; SRIVASTAVA; PRAKASH, 2015; SUBHANI et al., 2015). Os resultados estão expostos na Tabela 3. Na Figura 28 estão imagens dos ensaios de tração realizados.



Figura 28: Ensaio de tração dos compósitos laminados com fibra de carbono, focando no rompimento de um corpo de prova.

Tabela 3: Resultados mecânicos obtidos para as amostras laminadas com fibra de carbono

Tipo de amostra	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Energia absorvida no impacto (J/m)
FC/Epoxi	312,66 ± 27,73	12405 ± 1355	35±10,8
FC/NTCf 0,1%	423,2 ± 12,08	12440 ± 1764	72±9,61
FC/NTCf 0,2%	401,9 ± 10,78	9387 ± 797.9	63.2±9,62
FC/NTCf 0,3%	454,95 ± 13,93	12088 ± 237.67	111±5,47
FC/NTCf-ZnS 0,1%	398 ± 14,38	11810 ± 882.5	53±14,3
FC/NTCf-ZnS 0,2%	315,03 ± 15,49	14323 ± 1072.1	58±10,1
FC/NTCf-ZnS 0,3%	379,2 ± 22,49	13122 ± 1266.87	70±12,5

A realização do processo de funcionalização dos NTC, previamente à sua incorporação na matriz polimérica é um fator que tem grande influência nas propriedades mecânicas pois é diretamente responsável por melhorar a interface matriz-reforço, através da criação de grupos funcionais que aumentam a interação química entre ambas as fases. Como consequência dessa

maior interação, uma maior quantidade de energia mecânica é transferida pela matriz até o reforço, resultando em aumento da resistência à tração. Além disso a boa dispersão dos agentes de reforço na matriz polimérica também tem influência nas propriedades mecânicas finais, visto que a presença de pequenos aglomerados formam espécies de barreiras que dificultam a transferência dos esforços entre as fases que compõe o compósito. Somado a isso, os aglomerados atuam como pequenos concentradores de tensão, tornando-se pontos favoráveis a falha, resultando em perda de propriedades mecânicas. (ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2017).

Os resultados de resistência à tração estão mostrados na Figura 29. Foi observado que para os grupos de corpos de prova modificados com NTCf, o aumento na concentração de reforço resulta no aumento da resistência mecânica, comportamento que é relatado por diversos autores que realizaram trabalhos semelhantes (ESAWI et al., 2010; MONTAZERI et al., 2010). A exceção foi o grupo contendo 0,2%, que teve um comportamento inferior aos demais. O grupo de mostras contendo 0,1% apresentou incremento de 35% na resistência à tração. Amostra contendo 0,2%, apresentou um comportamento semelhante, com incremento de aproximadamente 28% na resistência à tração, quando comparada com a amostra laminada com a resina pura. Dentre todos os grupos de amostras testados, o que apresentou melhor desempenho foi o grupo contendo 0,3% de NTCf, onde se obteve uma melhora de 45% na resistência a tração.

Os grupos contendo NTCf-ZnS como reforço, tiveram um comportamento intermediário, resistindo a cargas inferiores às suportadas pelos grupos modificados com NTCf, porém, ainda apresentaram ótimos resultados, com valores de resistência superiores aos da resina sem nenhum tipo de modificação. O aumento na resistência a tração foi de 27% para amostras com 0,1% de reforço e 21 % para 0,3%. Tais resultados eram esperados, pela maior quantidade de defeitos presentes na estrutura dos NTC, causados pelo tratamento térmico utilizado para realização do revestimento. O aumento na concentração de NTCf-ZnS não resultou em melhora da resistência mecânica, como ocorrido para as amostras sem revestimento. Tal comportamento pode ser explicado pela maior presença de aglomerados presentes na matriz polimérica, visto que a presença de maiores quantidades de reforço aumenta a tendência de ocorrer a formação de maiores aglomerados, servindo como maiores barreiras para a transferência de energia para a fase mais resistente.

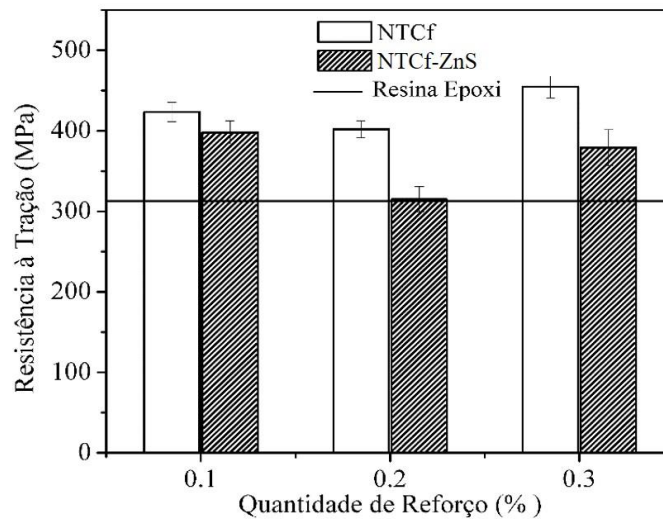


Figura 29: Resistência à tração dos compósitos laminados com fibra de carbono

Os valores do modulo de Young estão apresentados na Figura 30. Foram observados valores semelhantes entre as amostras modificadas e a resina pura. As amostras contendo 0,2 e 0,3 % de NTCf-ZnS foram as que tiveram os maiores valores, indicando o aumento na rigidez dos compósitos.

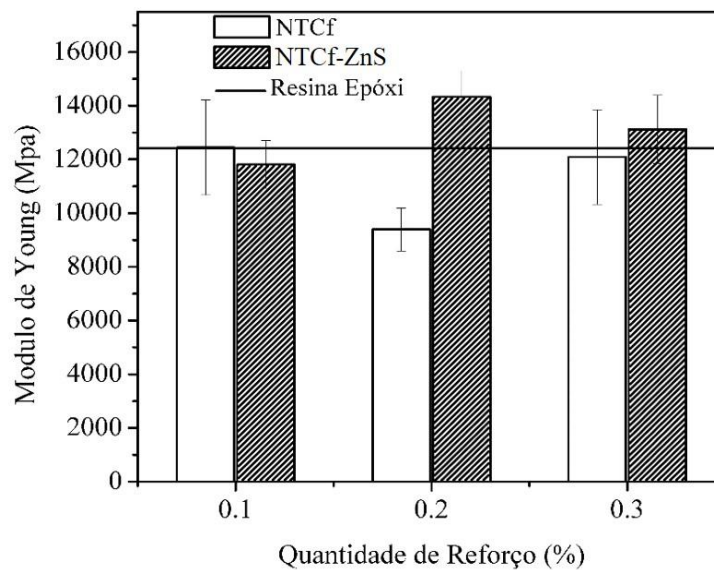


Figura 30: Módulo de Young dos compósitos laminados com fibra de carbono

Os resultados dos ensaios de impacto em termos de energia absorvida estão apresentados no gráfico da Figura 31 e estão de acordo com os obtidos no ensaio de tração. Foi observado um aumento nos valores de energia absorvida no impacto para ambos os reforços testados, quando comparados aos compósitos laminados com a resina pura, como mostram os valores apresentados na Tabela 3.

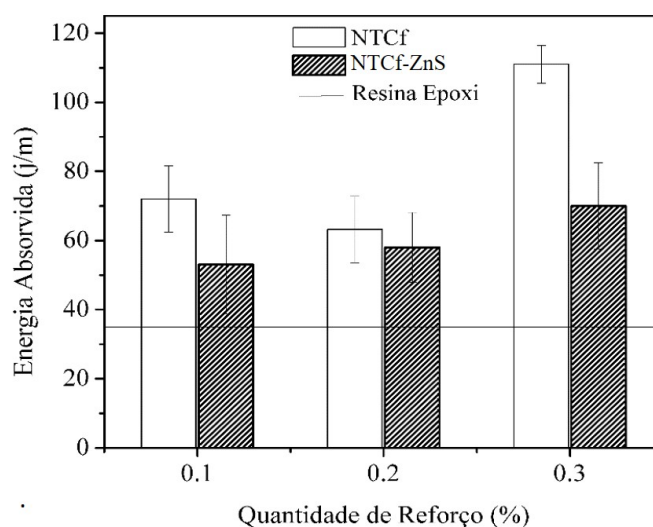


Figura 31: Resultados obtidos no ensaio de impacto dos compósitos laminados com fibra de carbono

A presença de NTC dispersos na resina polimérica resultou em um aumento na resistência mecânica, devido a um mecanismo de interligação existente entre a fibra de carbono e a matriz polimérica modificada. Neste mecanismo, os NTC atuam como pequenas pontes, ligando a fase contínua à fase não contínua, auxiliando no processo de transferência de esforços até a fibra, componente que possui a maior resistência dentre as três fases presentes. Com isso, a capacidade de absorção de energia durante o impacto sofrido aumenta para os grupos de amostra que possuem agentes de reforço em sua estrutura. Este comportamento foi observado e relatado por GARCIA et. al. 2008, onde desenvolveu uma pesquisa avaliando a influência da utilização de um reforço de nanotubos de carbono alinhados em uma matriz epóxi. Uma ilustração desse comportamento está exposto na Figura 32 (HOSSAIN et al., 2014).

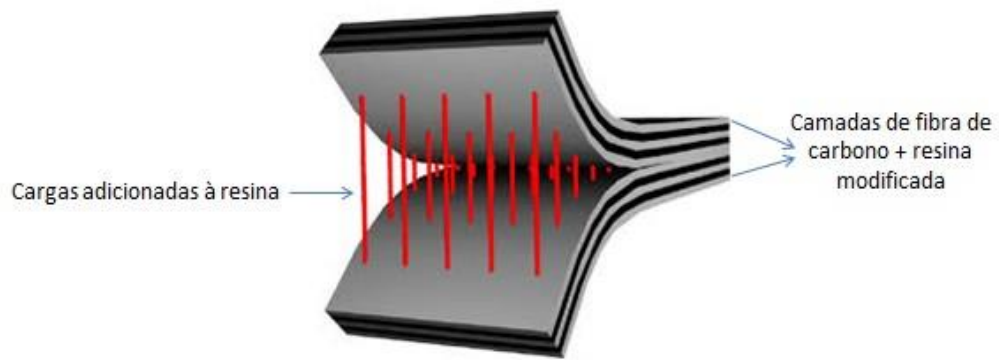


Figura 32: Ilustração de um reforço alinhado ideal em uma estrutura laminada
Fonte: Adaptação da imagem de GARCIA,

6. Conclusão

Este trabalho propôs o desenvolvimento, caracterização e avaliação de compósitos de fibra de carbono laminadas com resina epóxi, modificada com nanotubos de carbono recobertos com sulfeto de zinco. Após a realização de todos os testes, foi possível concluir a eficácia na metodologia utilizada para obtenção deste compósito, uma vez que as propriedades térmicas foram superiores aos compósitos contendo matriz não modificada. Além disso, pôde-se verificar que a utilização da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas utilizada na obtenção do ZnS é uma alternativa viável, resultando em uma boa morfologia de partículas, além de ser uma técnica rápida e que necessita de baixas temperaturas. Somado a isso, é considerada uma síntese mais “limpa”, pois utiliza água como solvente, não gera subprodutos voláteis e não necessita de processos adicionais, como tratamentos térmicos por exemplo.

Através das caracterizações realizadas, pode-se afirmar que a utilização da técnica de MHS para realizar o recobrimento dos nanotubos com o ZnS é eficaz e o material resultante possui uma superfície bem recoberta, o que é importante para o alcance de boas propriedades mecânicas e térmicas.

Por meio das caracterizações térmicas foi visto uma melhora significativa na estabilidade térmica, tanto para os reforços, quanto para matriz epóxi reforçada, onde se destacou os NTCf-ZnS, indicando que a presença das partículas de ZnS atuam dificultando a volatilização das estruturas carbônicas presentes tanto nos nanotubos de carbono como na resina epóxi.

O comportamento mecânico dos compósitos laminados com fibra de carbono também sofreu influência da utilização dos reforços, onde o melhor desempenho foi o dos grupos contendo nanotubos de carbono funcionalizados. A performance dos nanotubos recobertos com sulfeto de zinco foram intermediárias, mas com valores de resistência superiores aos apresentados pelos laminados com resina epóxi pura.

7. Referências

- ADO JORIO, G. D.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon Nanotubes**. [s.l: s.n.]. v. 111
- AGARWAL, S.; SAXENA, N. S.; KUMAR, V. Study on effective thermal conductivity of zinc sulphide/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 6, p. 697–702, 2015.
- ARASH, B.; WANG, Q.; VARADAN, V. K. Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.
- ASHRAFI, B. et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1569–1578, 2011.
- BHALERAO, G. M. Optical redshift in the Raman scattering spectra of Fe-doped multiwalled carbon nanotubes: Experiment and theory. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, n. 12, p. 1–6, 2012.
- BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 7, p. 601–608, 2012.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **introdução à difração de raios X em cristais**. 1. ed. Ceará: [s.n.]
- CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- CHEN, F.; CAO, Y.; JIA, D. A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 223–231, 2013.
- 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, n. 1–2, p. 236–242, 2008.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Advances in Physics Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, v. 51, n. 1, p. 1–186, 1981.
- DU, J. et al. Facile route to synthesize multiwalled carbon nanotube/zinc sulfide heterostructures: Optical and electrical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12772–12776, 2005.
- ECHENDU, O. K. et al. Characterization of n-type and p-type ZnS thin layers grown by an electrochemical method. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 4, p. 692–700, 2013.
- ESAWI, A. M. K. et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 16, p. 2237–2241, 2010.
- FENG, Y. et al. One-pot hydrothermal synthesis of ZnS-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic properties. **Crystengcomm**, v. 16, n. 2, p. 214–222, 2014.

- FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 1–4, 2006.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.
- GARDEA, F.; LAGOUDAS, D. C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611–620, 2014.
- GOJNY, F. H. et al. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1525–1535, 2005.
- GOJNY, F. H. et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2036–2045, 2006.
- GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.
- GUADAGNO, L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1919–1930, 2011.
- GUO, J. et al. Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical, and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 1, p. 73–83, 2014.
- HE, Y. et al. Surface functionalized carbon nanotubes and its effects on the mechanical properties of epoxy based composites at cryogenic temperature. **Polym. Bull**, v. 71, p. 2465–2485, 2014.
- HOSSAIN, M. et al. Enhanced mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by incorporating XD-grade carbon nanotube. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 18, p. 2251–2263, 2014.
- HU, L. et al. Stacking-order-dependent optoelectronic properties of bilayer nanofilm photodetectors made from hollow ZnS and ZnO microspheres. **Advanced Materials**, v. 24, n. 43, p. 5872–5877, 2012.
- HWANG, J. Y. et al. Carbon Nanotube Nanocomposites with Highly Enhanced Strength and Conductivity for Flexible Electric Circuits. **Langmuir**, v. 31, n. 28, p. 7844–7851, 2015.
- IVANOV, E. et al. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 6, p. 431–442, 2011.

- JAYALAKSHMI, M.; RAO, M. M. Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their characterization for electrochemical capacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 624–629, 2006.
- KAMALAKANNAN, R. et al. The role of structural defects on the transport properties of a few-walled carbon nanotube networks. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 19, p. 2011–2014, 2011.
- KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p. 1232–1261, 2013.
- LAGOUDAS, D. C.; THAKRE, P. R.; BISTRAT, Y. Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 191–202, 2010.
- LAU, K. et al. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 5, p. 719–725, 2005.
- LAURENZI, S. et al. Fracture mechanisms in epoxy composites reinforced with carbon nanotubes. **Procedia Engineering**, v. 88, p. 157–164, 2014.
- LI, Z. F. et al. Fabrication of high-surface-area graphene/polyaniline nanocomposites and their application in supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 7, p. 2685–2691, 2013.
- LIU, D. et al. Crosslinked Carbon Nanotubes/Polyaniline Composites as a Pseudocapacitive Material with High Cycling Stability. **Nanomaterials**, v. 5, n. 2, p. 1034–1047, 2015.
- LIEW, K. M.; LEI, Z. X.; ZHANG, L. W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review. **Composite Structures**, v. 120, p. 90–97, 2015.
- MA, J.; LARSEN, R. M. Effect of concentration and surface modification of single walled carbon nanotubes on mechanical properties of epoxy composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 10, p. 2169–2174, 2014.
- MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.
- MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015.
- MONTAZERI, A. et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4202–4208, 2010.
- MOURA, L. G. et al. The double-resonance Raman spectra in single-chirality (n, m) carbon nanotubes. **Carbon**, v. 117, p. 41–45, 2017.
- OSUNTOKUN, J.; AJIBADE, P. A. Structural and Thermal Studies of ZnS and CdS Nanoparticles in Polymer Matrices. v. 2016, n. January, 2016.
- POZEGIC, T. R. et al. Development of sizing-free multi-functional carbon fibre nanocomposites.

Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 90, p. 306–319, 2016.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Prog. Polym. Sci.**, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SANDLER, J. K. W. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893–5899, 2003.

SANO, E.; TANAKA, T.; IMAI, M. Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application. **Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites**, n. September 2016, p. 195–212, 2015.

SIDDIQUI, N. A. et al. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 2, p. 449–460, 2007.

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; DE BRITO, J. An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. K.; PRAKASH, R. Influences of carbon nanofillers on mechanical performance of epoxy resin polymer. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 3, p. 305–313, 2015.

SUBHANI, T. et al. Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds. **Materials & Design**, v. 87, n. August, p. 436–444, 2015.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325–377, 2004.

VALENTINI, F. et al. {C}arbon {N}anotube {P}urification: {P}reparation and {C}haracterisation of {C}arbon {N}anotube {P}aste {E}lectrodes. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 20, p. 5413–5421, 2003.

VENKATARAMANA, G. et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer nanocomposites. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 17, n. October, p. 331–337, 2010.

VU, C. M. et al. Fabrication of adduct filled glass fiber/epoxy resin laminate composites and their physical characteristics. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 5, p. 1373–1391, 2016.

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

XUE, L. et al. Hydrothermal synthesis of graphene-ZnS quantum dot nanocomposites. **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 198–200, 2011.

YANG, S.-Y. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010.

YANG, Y. et al. Multiwalled carbon nanotubes functionalized by hyperbranched poly(urea-urethane)s by a one-pot polycondensation. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 19, p. 1695–1701, 2006.

YAO, H. et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 583–590, 2015.

YOONESSI, M. et al. Carbon Nanotube Epoxy Nanocomposites: The Effects of Interfacial Modifications on the Dynamic Mechanical Properties of the Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16621–16630, 2014.

ZHANG, X. et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1543–52, 2012.

ZHAO, Z. et al. Mechanical, thermal and interfacial performances of carbon fiber reinforced composites flavored by carbon nanotube in matrix/interface. **Composite Structures**, v. 159, p. 761–772, 2017.

ZHENG, J. et al. Nanocomposites of carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature. **Procedia Engineering**, v. 36, p. 235–245, 2012.

ZHOU, H. W. et al. Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: Effect of CNT distribution on shearing strength. **Composites Part B: Engineering**, v. 88, p. 201–211, 2016.

8. Anexo I

Em anexo, segue o artigo escrito submetido à revista *Pollymer Bulletin*, referente ao estudo realizado durante o mestrado. O artigo intitula-se “**Carbon fiber/epoxy composites: effect of zinc sulphide coating carbon nanotube on thermal and mechanical properties**”, submetido no mês de abril de 2017.

Carbon fiber/epoxy composites: effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties

MARON, G. K.^a; NOREMBERG, B. S.^a; ALANO, J. H.; PEREIRA, F. R.^a; SANTOS, R. C. R.^b; FREIRE, V. N.^c; CARREÑO, N. L. V.^a.

^aGraduate Program Materials Science and Engineering, Technology Development Center, Federal University of Pelotas, Gomes Carneiro 1, 96010-000. Pelotas, RS, Brazil

^bDepartment of Analytical Chemistry and Physical Chemistry, Federal University of Ceara, Campus Pici, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

^cDepartment of Physical, Federal University of Ceará, Campus of Pici, Fortaleza, CE, CEP:60440-554. Brazil

***Correspondent author email: Neftali Lenin Villarreal Carreño (neftali@ufpel.edu.br)**

Abstract In this study, composites based on carbon fiber and a modified epoxy resin were obtained. The modification on the polymeric matrix was performed by adding functionalized multi-walled carbon nanotubes coated with zinc sulphide particles (MWCNT-ZnS), synthesized by hydrothermal synthesis assisted by microwave. For comparison, samples containing only functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTf) were also tested. The influences on chemical, structural, mechanical and thermal properties of the composites were evaluated. For the filler characterization, X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Raman spectroscopy were used. The modified polymeric matrix was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA) and the mechanical evaluation of the carbon fiber laminated composites was made by tensile and impact tests. The results showed that the tensile strength and Young's modulus of the composites increased with the presence of carbon nanofillers. The absorbed energy on impact had higher values for the composites modified with MWCNTf. It was verified that the samples containing MWCNTf-ZnS were more thermally stable, mainly due to the ZnS particles coating the MWCNTf surface.

Keywords: Carbon fiber, composites, carbon nanotubes, epoxy resin, zinc sulphide.

Introduction

The development of multifunctional materials that exhibits good properties combined with lightweight is emerging and became an area of extreme importance in science and engineering, with possibility of application in many industries, such as aerospace, automobile, energy, and sports (ZHOU et al., 2016). Significant attention has

focused on polymeric nanocomposites, especially in epoxy polymers, due to their combination of good physicochemical properties, corrosion resistance, high adhesion and dimensional stability. Based on this, the epoxy polymer is widely used in composite materials, although some properties can still be improved, such as mechanical strength, impact resistance and thermal stability. Therefore, the development of three-phase composites based on carbon nanotubes (CNT's) reinforced epoxy/carbon fiber is one of the best alternatives to improve epoxy properties (GARDEA; LAGOUDAS, 2014; LAURENZI et al., 2014; VU et al., 2016). The use of CNT's is based on its high mechanical strength, high elastic modulus and good thermal stability (GOJNY et al., 2005). These properties are related to a strong covalent bond between carbons and its arrangement in cylindrical nanostructures. Therefore, CNT's presents a high aspect ratio, that are the main factor related to the upgrading of properties in nanocomposites, resulting in a great improvement even with low content (GARDEA; LAGOUDAS, 2014; GUO et al., 2014). CNT's also presents a high surface area, having a desirable interface for developing reinforced nanocomposites. Based on these characteristics CNT's are an interesting candidate to develop a multifunctional composite with enhanced capabilities (ARASH; WANG; VARADAN, 2014; HE et al., 2014; LIEW; LEI; ZHANG, 2015).

In the ideal composite, the interfacial properties is an important aspect to obtain a good thermal and mechanical reinforcement in polymeric composites. So, the presence of functional groups on the side walls of CNT's increases the chemical reactivity between the filler and the matrix, inducing to a better interface and consequently a better load transfer from the matrix to the reinforcement (MA; LARSEN, 2014; MITTAL et al., 2015; POZEGIC et al., 2016). The presence of agglomerates results in undesired properties, so, the degree of dispersion of the nanoparticles in the matrix is important to control, being a chemical functionalization of the CNT's a key factor to be made to improve the reactivity and dispersion of the fillers (CHEN et al., 2008; LAGOUDAS; THAKRE; BISTRAT, 2010). A third topic that has an influence on the final properties of composites is the interfacial adhesion between the matrix and the fiber. Good interfacial properties between the three phases help to reduce stress concentrations and guarantee a composite with good mechanical and thermal response (YAO et al., 2015).

Another important characteristic of the CNT's that has attracted significant attention is the possibility to perform structural modifications in the carbon nanotubes, through the coating and anchorage of metallic and ceramic particles. Despite the excellent properties exhibited by the CNT's, this structural modification, when adequately performed, can result in a satisfactory change in chemical, thermal and optical properties (HWANG et al., 2015; ZHENG et al., 2012). It is known that metal sulphide particles have excellent thermal properties, showing good thermal stability at elevated temperatures, which is a very important issue in the case of developing polymeric matrix nanocomposites (OSUNTOKUN; AJIBADE, 2016; SILVESTRE; SILVESTRE; DE BRITO, 2015). From the literature, is observed that studies based on modifications on CNT structure by zinc sulphide (ZnS) particles is a topic that still needs more investigation. Currently, the most used routes used to produce ZnS are based on wet chemical precipitation and conventional hydrothermal methods, both characterized for being long time synthesis. Thereby, the hydrothermal synthesis assisted by microwave radiation (MHS) is an interesting alternative to produce metal sulphide particles, since it is a fast reaction that uses low temperatures, is environmental friendly, chemically free of organic solvents and does not need of posterior thermal treatments (AGARWAL; SAXENA; KUMAR, 2015; DU et al., 2005).

Based on this, the aim of this study is to develop a hybrid composite formed by carbon fiber and a modified epoxy matrix. The modification of the polymeric matrix was made by the addition of multi-walled carbon nanotubes coated with zinc sulfide (MWCNTf-ZnS), which was synthesized by a hydrothermal synthesis assisted by microwave radiation (MHS). In order to compare, samples modified with only functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTf) were also tested.

Experimental

Materials

The polymer matrix used in this study was the epoxy resin, resin MC 1152, obtained from Epoxy Fiber. The multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were obtained from Sigma Aldrich, with average diameter of 6-9 nm and average length of 5 μm . The carbon fiber used was a plain wave (3000 filament of 7 μm average diameter and bulk density 1.76 g/cm³), obtained from Diprofiber (Brazil). The other reagents used were purchased from Synth (Brazil) and used without further purification.

MWCNT functionalization

The functionalization of the MWCNT was performed based on the process performed by Goyanes in 2006 (GOYANES et al., 2007). MWCNT were chemically treated with nitric (HNO₃) and sulfuric acid (H₂SO₄) solution, with a ratio of 3:1. The solution was maintained in ultrasonic bath at room temperature for 2 h and then left for 24 h. After that, the solution was neutralized with ammonium hydroxide, washed several times with distilled water and then dried in an oven at 50 °C for 24 h.

ZnS modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTf-ZnS).

A schematic representation of the methodology used to obtain the MWCNTf-ZnS particles is presented in Fig 1. A solution containing 50 mL of distilled water, 0.025 g of MWCNTf, 0.36 g of zinc acetate (C₄H₆O₄Zn.2H₂O) and 0.72 g of thiourea (CH₄N₂S) was dispersed in a probe ultrasound (Unique, Derruptor 1000w) for 15 min and then subjected to a hydrothermal synthesis assisted by microwave. The synthesis was performed in an adapted microwave oven (Electrolux, MEF41, Brazil) at 150 °C for 25 min, with an average pressure between 6-8 Kg/cm² using 2.45 GHz microwave radiation. After cooled to room temperature, the sample was washed five times with distilled water and dried at 50 °C for 24 h.

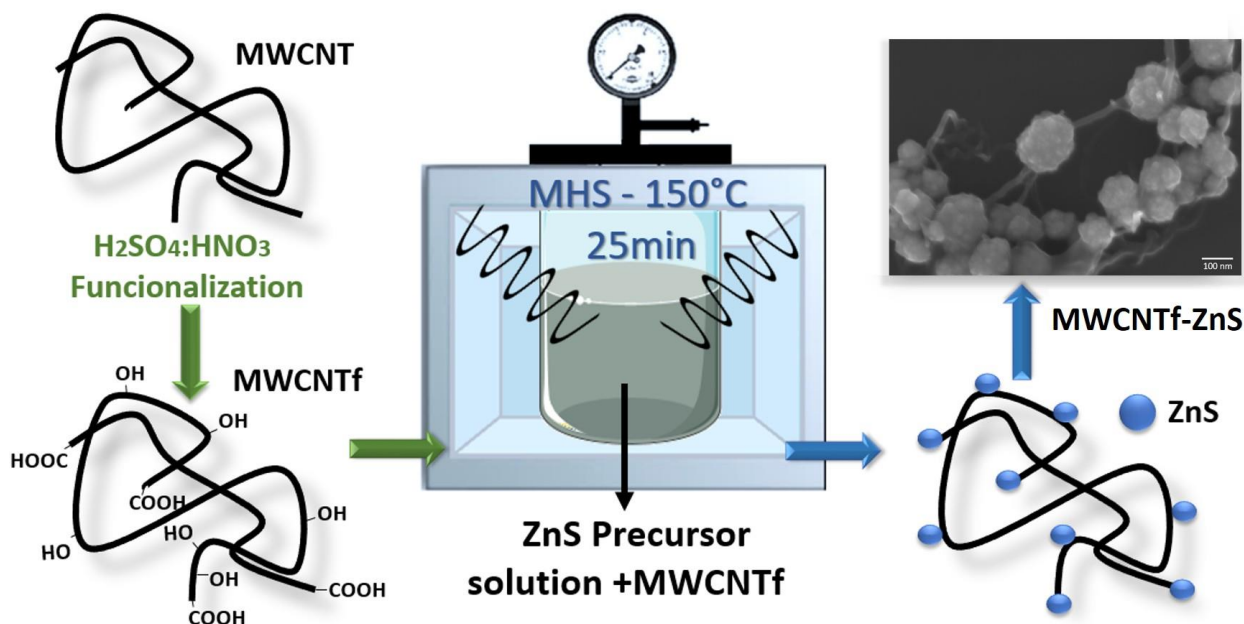


Fig. 1 Schematic representation of the methodology used to obtain the MWCNTf-ZnS particles

Composite preparation

To disperse the fillers in the epoxy resin, a solution containing 60 mL of ethyl alcohol 96 % and the equivalent amount of the filler was subjected to an ultrasonication process for 10 min and then the solution was added to the neat resin. The mixture was mechanically stirred at 70 °C until the complete evaporation of the alcohol. Then, a corresponding amount of the hardener was added and the mixture was maintained in stirring. After 10 min, the matrix was ready to start the lamination process with carbon fiber. Different types of samples were prepared, containing different amounts of modified fillers. Two types of fillers were tested, all of them changing the concentration in 0.1, 0.2, and 0.3 % by weight. The fillers were: functionalized multi-walled carbon nanotubes and ZnS coating multi-walled carbon nanotubes.

To obtain the final composite, the hand lay-up lamination process was used. For each group of specimens, the same amount of resin and the same quantity of carbon fiber layers were used, being 12.5 g of resin and 3 layers of carbon fiber. After all the carbon fiber layers are superposed, more three layers are used. The first one is a cloth, called peel ply, used to avoid the formation of bubbles between the layers of the laminate material. The second one is a perforated plastic film, used to remove the excess resin present on the surface of the laminate. The last one is an absorbing film, responsible for absorbing all excess of resin present in the composite. Finally, the laminated material is placed into a vacuum bag, which is appropriately sealed and connected to a vacuum pump. All samples were kept under vacuum for 24h.

Characterization

X-ray diffraction (XRD 7000, Shimadzu,) was used to confirm the obtaining of the MWCNTf-ZnS powders. The Raman spectroscopy was realized to obtain some detailed information about the chemical structure of the carbon based nanofillers. The room temperature Raman spectra were obtained with a T64000 Jobin Yvon spectrometer equipped with a N₂-cooled charge couple device (CCD) system, with accuracy within $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. The excited source was a semiconductor Nd:YVO₄ laser, model Verdi V-5 of Coherent with line beam of 532 nm collected in the backscattering geometry. The thermal behavior of the modified epoxy matrix was studied by thermogravimetric analysis (TGA, Shimadzu, DTA-TG 60H.) varying concentrations of 0.1 wt% to 0.5wt%. The samples were evaluated in air atmosphere from 25 to 700 °C, with rate of 10 °C/min. To better understand the thermal properties of the carbon-based nanofillers, only the powders of MWCNT, MWCNTf and MWCNTf-ZnS were also tested by TGA, at the same conditions of the modified epoxy matrix. Transmission electron microscopy (TEM) was used to observe the morphology of the MWCNTf-ZnS powders. A Phillips microscope model EM 208 S with an acceleration voltage of 100 kV was used. The carbon fiber laminated composites were mechanically evaluated by tensile and impact tests. Tensile tests were performed using a universal testing machine (EMIC, DL-1000), with cross-head speed of 10 mm/min and gauge length of 78 mm. Five specimens of each group, with dimensions of 150 mm x 15 mm x 1 mm were tested. For impact tests, a mini charpy testing machine (Pendelschlagwer 500/150cmkg) was used. The tests were performed in seven specimens of each group, with dimensions of 90 mm x 13 mm x 1 mm, notches of 45° and 2 mm depth.

Results and discussions

X-Ray Diffraction

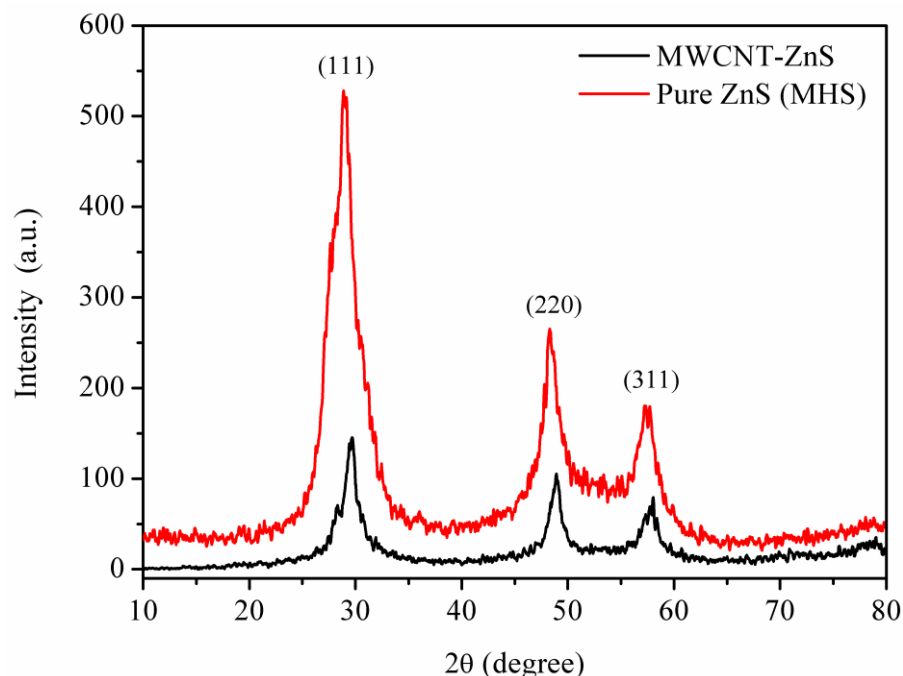


Fig. 2 XRD patterns of the MWCNTf-ZnS.

Fig. 2 shows the XRD patterns of the ZnS and MWCNTf-ZnS powders. It is observed the presence of strong peaks correspondent to the reflections of cubic sphalerite structure phase of ZnS, according to JCPDS 05-0566 crystallography database. In both spectra were observed three diffraction peaks, for the pure ZnS, at 29.14° , 48.31° and 57.48° corresponding to the respective planes (111), (220) and (311). The MWCNTf-ZnS pattern present the peaks at 29.7° , 48.88° and 58.18° . These small shifts and the reduction of intensity are caused by the presence of MWCNT. Moreover, no peaks for MTCNTf can be observed, which might be due the low diffraction intensity of the MWCNT after the functionalization process. (FENG et al., 2014; XUE et al., 2011). The results confirm that the microwave-assisted hydrothermal synthesis was an effective technique to perform the obtaining of the ZnS particles and the modification of the carbon nanotubes structure in a quick reaction at lower temperatures.

Raman spectroscop

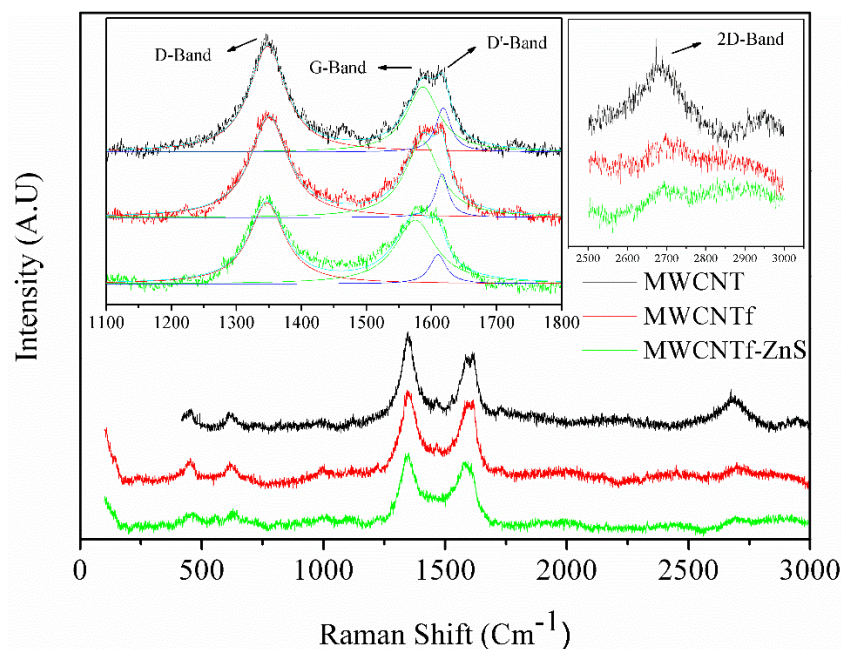


Fig. 3 Raman spectra of MWCNT, MWCNTf and MWCNTf-ZnS nanofillers

The chemical structure of the fillers has been characterized by Raman spectroscopy and the results showed in Fig 3. The two typical graphite bands are presented in the Raman spectrum of the three based MWCNT fillers: The G peak (near 1590 cm^{-1}), which is due to the bond stretching of all pairs of sp^2 atoms in both rings and chains (BOKOBZA; ZHANG, 2012).; and the D peak (near 1350 cm^{-1}), which is due to the breathing modes of sp^2 atoms in rings, the latter being induced by disorder (FERRARI; ROBERTSON, 2004; SAITO et al., 2011). Despite the D-band is assigned to the disorder in carbon structure of the nanotubes, such as the introduction of defects and attachment of different chemical species (GUADAGNO et al., 2011; HE et al., 2014), the G-band analysis reveals important information about carbon nanotube structure (FERRARI, 2007; YANG et al., 2006). The Raman spectra for all the samples point to the presence of at least two bands in the range of $(1500 - 1650\text{ cm}^{-1})$. The peak position and area provide interesting information regarding the functionalization process. Therefore, a double-Lorentzian-peak fit was used for the representation of the peak near 1590 cm^{-1} , which were named as G and the D'.

The Raman spectra of the MWCNTf sample, which is produced by the functionalization process with acid treatment (HNO_3 plus H_2SO_4), under ultrasonic bath, shows a low expressive redshift of the G and D', 1 and 2 cm^{-1} , respectively. Similar behavior is observed for the data from the Bhalerao et al (BHALERAO et al., 2012). However, a larger redshift of the G and D', 11 and 9 cm^{-1} , respectively, is observed for the MWCNTf-ZnS sample. It is expected that the chemical treatment used increase the nanotube defect density, which have been reported to produce a blueshift (YANG et al., 2010). The explanation for the redshift observed for the MWCNTf sample may be the fact that the MWCNT sample was used without any further purification. Therefore, the same acid process for the functionalization can eliminate impurities (VALENTINI et al., 2003). On the other hand, the larger redshift observed for the MWCNTf-ZnS sample is consistent with n-type doping effect of ZnS, as suggested previously for the iron-doping (BHALERAO

et al., 2012), and by alkali metals doping (ADO JORIO; DRESSELHAUS, 2008; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1981). The ZnS may act as n-type and p-type, which is affected by the experimental conditions (ECHENDU et al., 2013).

Another interesting parameter used to analyze defects degree in graphite and CNT samples is the ratio of the area of the defect (D) to the G peak (ID/IG) (KAMALAKANNAN et al., 2011; YANG et al., 2010). The ID/IG area ratios calculated for MWCNT, MWCNTf and MWCNTf-ZnS are 1.79, 1.41 and 1.11, respectively, which suggests that the functionalization purified the as-received MWCNT. It is important to notice that the ID/IG area ratios are consistent with the redshift observed for the G and D' peaks.

The radial breathing modes (RBM) is not noticeable for the samples, since the RBM in MWCNT is observed when the inner tubes is below 3nm, in addition to the low signal intensity (ADO JORIO; DRESSELHAUS, 2008; FERRARI et al., 2006). The signals at 450 e 620 cm^{-1} are due to the residue of the catalyst applied for the carbon nanotube synthesis, which was prepared by chemical vapor deposition (CVD) using cobalt and molybdenum as catalyst (CoMoCAT®).

The second order of the D band (2D band), which depend on the carbon-nanotube properties as, electronic, structure of edges, disorder or number of layers (MOURA et al., 2017), is observed at 2685 cm^{-1} for the MWCNT sample. The G' band seems to become less intense after the functionalization process and the ZnS insertion (Fig. 3), in addition to an upshift, 2701 cm^{-1} for the MWCNTf and 2693 cm^{-1} for the MWCNTf-ZnS sample. Despite the weak Raman signal, the changes in the 2D band observed, point out to an electronic effect over the MWCNT due to the functionalization and the ZnS addition (FERRARI et al., 2006).

Thermogravimetric analysis

Fig. 4a shows the decomposition behavior as a function of temperature of the MWCNT, MWCNTf and MWCNTf-ZnS powders. The untreated MWCNT showed a thermal stability up to 510 °C, being fully degraded at 580 °C. The MWCNTf and MWCNTf-ZnS, that have suffered an acid treatment, started to lose weight at lower temperatures, due to the presence of functional groups bounded to the carbonic structure. The MWCNTf presented the lower stability, mainly due to the presence of more defects in its structure, caused by the functionalization process (YOONESSI et al., 2014). From the three tested samples, the MWCNT-ZnS had the better results. The thermal stability of the MWCNTf-ZnS was up to 580 °C, with the carbonic structure being fully degraded at 620 °C. At higher temperatures, only the sulphide particles have resisted to the thermal exposure and not suffered degradation. This can be explained by the presence of more thermally stable particles coating the carbon nanotubes structure, as can be seen in the transmission electron microscopy image shown in Fig. 4b. The TEM image shows a good interfacial interaction between the CNT's and the ZnS and is observed the tubular structure of MTWCNTf coated with the metal sulphide particles. It is important to note that the efficiency of the coating is directly related to the degree of dispersion of the MWCNTf before the hydrothermal synthesis. The presence of agglomerates makes obtaining a uniform coating of

ZnS on the MWCNTf difficult. The creation of small defects by the functionalization process also helps to achieve a more uniform coating, facilitating the anchorage of the ZnS particles.

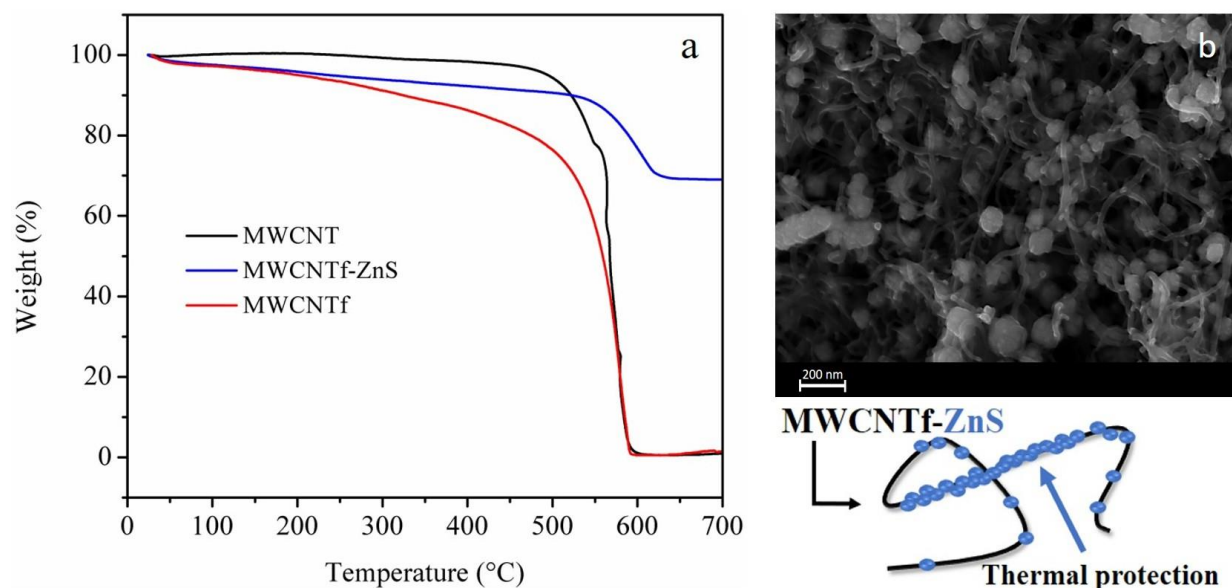


Fig. 4 (a) TGA curves of MWCNT, MWCNTf and MWCNTf-ZnS carbon based nanofillers and (b) TEM image of MWCNTf-ZnS particles

Thermal stability of the modified matrix was tested for different loadings of fillers and compared with the neat resin. The results are shown in Fig. 5. Both modified matrixes have shown similar behavior and the onset temperature of decomposition of all modified epoxy was higher than the neat epoxy, which indicates the thermal stability improvement of the matrix. Table 1 summarizes the results obtained from TG analysis in terms of degradation temperatures. It is observed that until 30% of degradation both carbon-based modified matrix presented higher degradation temperatures, until the beginning of polymer decomposition. From 30 to 50% of degradation, the behavior of all samples was similar, with a substantial weight loss in temperatures between 350-370°C.

Fig.5a shows the thermograms of sample containing MWCNTf as modifiers. The curves show that the nanocomposite containing 0.1 wt% had better results when compared to 0.3 and 0.5 wt%, possibly due to the better dispersion of the fillers in the epoxy matrix. At temperatures above to 320 °C, the epoxy-MWCNTf-ZnS (Fig. 5b) presented better results, indicating that the modification of the MWCNTf structure and the coating of ZnS particles created a stronger barrier effect that diffculted the degradation and volatilization of the modified matrix (IVANOV et al., 2011). It is also observed that the increase in the amount of MWCNTf-ZnS resulted in improvement in thermal stability, mainly due to the presence of more metal sulphide coating in the samples.

In Fig. 5c it is possible to verify the difference between the TGA curves of neat and modified epoxy resin. The curves present three stages of decomposition well defined: the first one, from 100 °C to 330 °C, related to the evaporation sample moisture and trapped solvent. The second one, from 330 °C to 390 °C, related to the degradation of the nanocomposite, and the third one, beginning at 450 °C the combustion and degradation of the carbonic structure of the samples (MEHL et al., 2014; YOONESSI et al., 2014). Lau et al. (LAU et al., 2005) obtained similar results on the thermal stability of epoxy matrix modified with single-walled carbon nanotubes. Lau and his co-workers observed weight losses for lower temperatures, regarding to evaporation of water. The thermograms also showed the decomposition of the nanotube/epoxy in temperatures of 235/400 °C. Ivanov et al. (IVANOV et al., 2011) studied the performance of epoxy/carbon nanotubes composites varying the reinforcement concentration between 0.02 and 0.3 wt% on different processing conditions. The TGA results had shown that the increase in concentration of carbon nanotubes increased the degradation temperature, with full degradation at 600 °C. Ivanov and his co-workers have concluded that the changes performed on the process conditions did not significantly influenced the thermal stability of the composites, increasing in 18 °C the thermal degradation temperature.

Table 1 Degradation temperature of different fillers and contents

Filler/content (wt%)	Degradation Temp. (°C)					
	T5%	T10%	T20%	T30%	T40%	T50%
Epoxy	122	155	221	334	357	366
Epoxy/MWCNTf 0.1%	169	219	320	344	351	351
Epoxy/MWCNTf 0.3%	142	179	297	342	351	360
Epoxy/MWCNTf 0.5%	134	168	245	335	345	353
Epoxy/MWCNTf-ZnS 0.1%	138	177	264	348	357	368
Epoxy/MWCNTf-ZnS 0.3%	140	177	294	348	357	366
Epoxy/MWCNTf-ZnS 0.5%	159	205	315	349	357	366

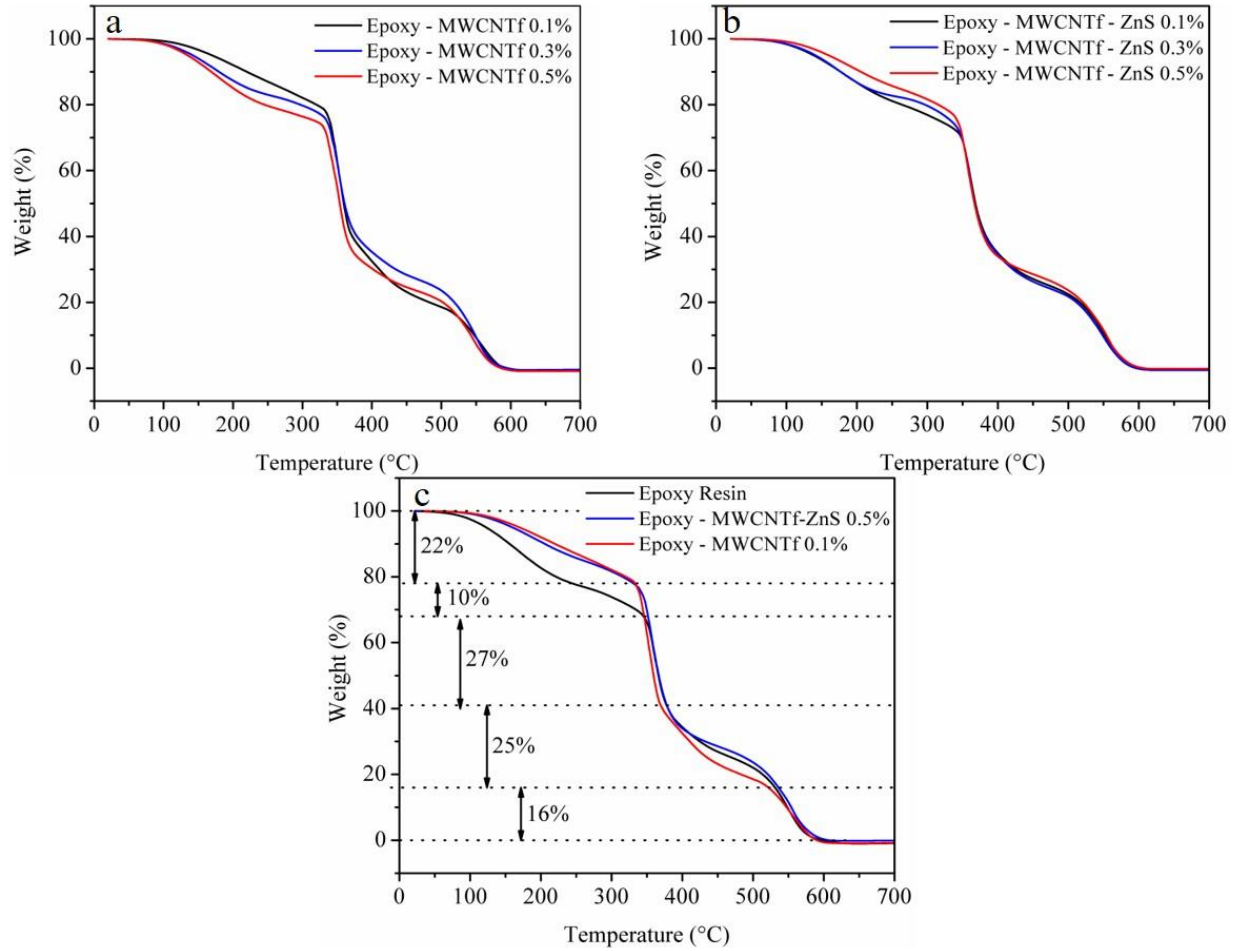


Fig. 5 TGA curves of (a) epoxy-MWCNTf with different concentrations, (b) epoxy-MWCNTf-ZnS with different concentrations and (c) comparison between the neat and modified epoxy matrix

Tensile tests

Tensile tests were performed to evaluate the effect of fillers on the mechanical properties of carbon fiber laminate composite. Results of tensile strength and Young's modulus are shown in Fig. 6. Tensile properties of composites involving carbon fiber are in general dominated by fiber behavior. However, it is clear that tensile strength (Fig. 6a) improved with the presence of MWCNTf and MWCNTf-ZnS in the epoxy matrix, which is in agreement with other reported studies (MONTAZERI et al., 2010; SINGH; SRIVASTAVA; PRAKASH, 2015; SUBHANI et al., 2015). This improvement can be attributed to a good dispersability of the fillers and good interfacial interaction between the phases, resulting in a better stress transfer from the epoxy matrix to the reinforcement. (ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2017).

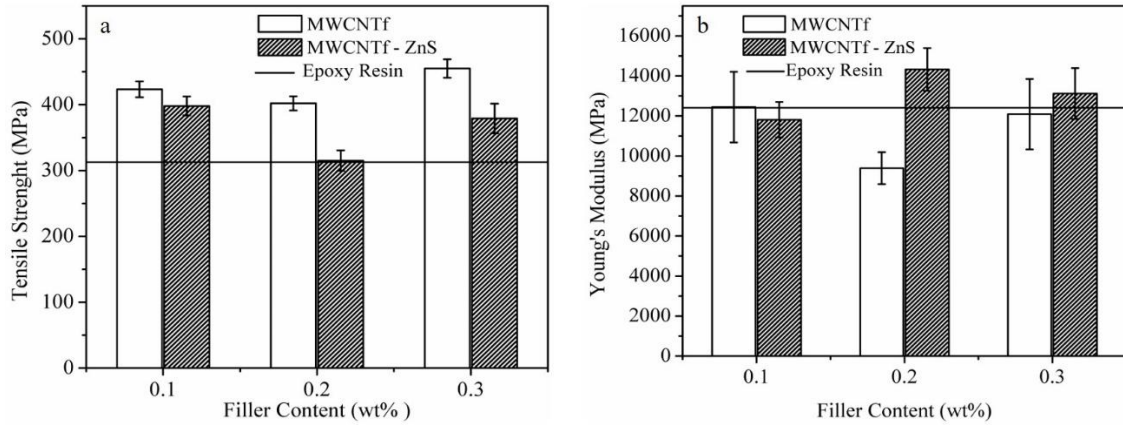


Fig. 6 Results obtained from tensile tests of epoxy-based composites containing MWCNTf and MWCNTf-ZnS at different concentrations: (a) tensile strength and (b) Young's modulus

The increase of amount of filler leads to an improvement of mechanical properties, with exception of the group containing 0.2 wt% for MWCNTf, that have shown similar performance to samples containing 0.1wt%, enhancing the tensile strength in 28% compared to the neat resin. These results are summarized in table 2. Among all tested groups, the samples containing 0.3 wt% of MWCNTf showed higher values of tensile strength, with an improvement of 45% comparing to the neat resin. Samples modified with 0.1 wt% of MWCNTf showed 35% of improvement. The samples containing MWCNTf-ZnS had an intermediary performance, being stronger than neat epoxy, with enhancement of 27% for 0.1 wt% and 21% for 0.3 wt% of filler, but lower when compared to the composites modified with MWCNTf. However, these are promissory results, when compared to the literature. Zhao et al.(ZHAO et al., 2017) realized a study modifying both epoxy matrix and carbon fiber by incorporating carbon nanotubes. Zhao and his co-workers obtained an increase in tensile strength of 10.41 and 24.42 % for modified matrix and modified carbon fiber, respectively, when compared to the neat epoxy laminated with carbon fiber. Hossain et al. (HOSSAIN et al., 2014) and his co-workers studied the mechanical properties of composites formed by carbon fiber and a mixture of single-walled, double-walled and multi-walled carbon nanotubes amino-functionalized. Hossain observed an increase of 4.57%, 18.43%, 14.18 % of 0.15, 0.3 and 0.4 wt% of reinforcement, respectively. The performance of the MWCNTf-ZnS composites was expected and can be explained by the creation of more defects caused by the synthesis process, modifying the MWCNTf structure through the ZnS particles anchorage, resulting in a loss in part of the mechanical performance.

Table 2 Mechanical properties of composites

Sample group	Tensile (MPa)	Modulus (MPa)	Absorbed energy on impact (J/m)
Pure Epoxy	312.66 ± 27.73	12405 ± 1355	35±10.8
MWCNTf 0.1%	423.2 ± 12.08	12440 ± 1764	72±9.61
MWCNTf 0.2%	401.9 ± 10.78	9387 ± 797.9	63.2±9.62
MWCNTf 0.3%	454.95 ± 13.93	12088 ± 237.67	111±5.47
MWCNTf-ZnS 0.1%	398 ± 14.38	11810 ± 882.5	53±14.3
MWCNTf-ZnS 0.2%	315.03 ± 15.49	14323 ± 1072.1	58±10.1
MWCNTf-ZnS 0.3%	379.2 ± 22.49	13122 ± 1266.87	70±12.5

It is observed that the Young's modulus (Fig. 6b) of the composites and neat epoxy showed similar results. The specimens containing 0.2 and 0.3 wt% of MWCNTf-ZnS had a small increase in modulus, indicating the increase of toughness of the composites. The presence of tougher ZnS on the MWCNT structure, resulted in an increase in the stiffness of the material, which is indicated in the modulus values exposed in table 2.

Impact tests

Fig. 7 shows the results obtained from the mini charpy impact testing. The results are in agreement with the results obtained from tensile tests. It is observed an increase in the values of absorbed energy during impact for the MWCNTf and MWCNTf-ZnS modified composites when compared to unmodified matrix. The values of absorbing energy are shown on table 2. The presence of MWCNTf dispersed on the polymeric matrix leads to an improvement of mechanical properties due an interlocking mechanism between the fiber and the matrix. In general, CNT's acts as a small bridge, transferring the received energy from the matrix to the reinforcing fiber, that has the higher modulus of the three phases of the composite. Therefore, the energy-absorbing capability of the modified matrix composite increases (HOSSAIN et al., 2014). The composite with neat resin had an impact resistance of 35 j/m which increased 102 % and 217 % for 0.1 and 0.3 wt% of MWCNTf reinforcement, respectively. For the specimens containing MWCNT-ZnS the improvement was 57 % for 0.1 wt%, 65% for 0.2 wt% and 100% for 0.3 wt% of reinforcement.

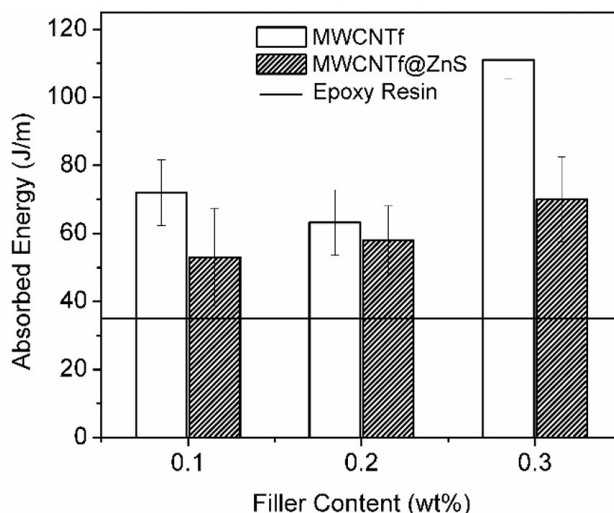


Fig. 7 Results obtained from mini charpy impact tests of composites containing MWCNTf and MWCNT-ZnS with different concentrations.

Conclusions

This study evaluated the variation in thermal and mechanical properties of a carbon fiber/modified epoxy resin composite. The modification of the epoxy resin was made by adding a ZnS coating carbon nanotubes into the polymeric matrix. Firstly, it was verified that the hydrothermal synthesis assisted by microwave is a successful technique and a quicker method to obtain a wrapping of the MWCNTf by ZnS particles. Thermogravimetric analysis of the particles had shown that the thermal stability of the MWCNTf-ZnS was higher than untreated carbon nanotubes and functionalized carbon nanotubes, resisting to higher temperatures with less degradation. The modified epoxy matrix also presented an increase in the thermal stability when compared to the neat resin, indicating that the presence of oxide nanoparticles in the nanotubes structure to lead the thermal stability of the polymeric matrix. The mechanical performance of carbon fiber/modified epoxy matrix was also influenced. The results have shown that the presence of carbon-based nanofillers (with surface functionalized) resulted in an increase in the tensile and impact strength of the composites, as they act helping the transport of energy from the weaker phase of the composite (matrix) to the stronger phase (carbon fiber), resulting in a promissory material.

Acknowledgement

The authors acknowledge CNPq (Process 482251/2013-1), CAPES/PROCAD 2013/2998/2014.

References

- ADO JORIO, G. D.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon Nanotubes**. [s.l.: s.n.]. v. 111
- AGARWAL, S.; SAXENA, N. S.; KUMAR, V. Study on effective thermal conductivity of zinc sulphide/poly(methyl methacrylate) nanocomposites. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 6, p. 697–702, 2015.
- ARASH, B.; WANG, Q.; VARADAN, V. K. Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–8, 2014.
- ASHRAFI, B. et al. Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 13, p. 1569–1578, 2011.
- BHALERAO, G. M. et al. Optical redshift in the Raman scattering spectra of Fe-doped multiwalled carbon nanotubes: Experiment and theory. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 86, n. 12, p. 1–6, 2012.
- BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 7, p. 601–608, 2012.
- CHEN, F.; CAO, Y.; JIA, D. A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 234, p. 223–231, 2013.
- 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, n. 1–2, p. 236–242, 2008.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Advances in Physics Intercalation compounds of graphite. **Advances in Physics**, v. 51, n. 1, p. 1–186, 1981.
- DU, J. et al. Facile route to synthesize multiwalled carbon nanotube/zinc sulfide heterostructures: Optical and electrical properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12772–12776, 2005.
- ECHENDU, O. K. et al. Characterization of n-type and p-type ZnS thin layers grown by an electrochemical method. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 4, p. 692–700, 2013.
- ESAWI, A. M. K. et al. Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 16, p. 2237–2241, 2010.
- FENG, Y. et al. One-pot hydrothermal synthesis of ZnS-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic properties. **Crystengcomm**, v. 16, n. 2, p. 214–222, 2014.
- FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 1–4, 2006.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, p. 2477–2512, 2004.

GARDEA, F.; LAGOUDAS, D. C. Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 611–620, 2014.

GOJNY, F. H. et al. Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 36, n. 11, p. 1525–1535, 2005.

GOJNY, F. H. et al. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. **Polymer**, v. 47, n. 6, p. 2036–2045, 2006.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 2, p. 412–417, 2007.

GUADAGNO, L. et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites. **Carbon**, v. 49, n. 6, p. 1919–1930, 2011.

GUO, J. et al. Aspect ratio effects of multi-walled carbon nanotubes on electrical, mechanical, and thermal properties of polycarbonate/MWCNT composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 52, n. 1, p. 73–83, 2014.

HE, Y. et al. Surface functionalized carbon nanotubes and its effects on the mechanical properties of epoxy based composites at cryogenic temperature. **Polym. Bull**, v. 71, p. 2465–2485, 2014.

HOSSAIN, M. et al. Enhanced mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by incorporating XD-grade carbon nanotube. **Journal of Composite Materials**, v. 49, n. 18, p. 2251–2263, 2014.

HU, L. et al. Stacking-order-dependent optoelectronic properties of bilayer nanofilm photodetectors made from hollow ZnS and ZnO microspheres. **Advanced Materials**, v. 24, n. 43, p. 5872–5877, 2012.

HWANG, J. Y. et al. Carbon Nanotube Nanocomposites with Highly Enhanced Strength and Conductivity for Flexible Electric Circuits. **Langmuir**, v. 31, n. 28, p. 7844–7851, 2015.

IVANOV, E. et al. Effects of processing conditions on rheological, thermal, and electrical properties of multiwall carbon nanotube/epoxy resin composites. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 49, n. 6, p. 431–442, 2011.

JAYALAKSHMI, M.; RAO, M. M. Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their

characterization for electrochemical capacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 157, n. 1, p. 624–629, 2006.

KAMALAKANNAN, R. et al. The role of structural defects on the transport properties of a few-walled carbon nanotube networks. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 19, p. 2011–2014, 2011.

KANGO, S. et al. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 8, p. 1232–1261, 2013.

LAGOUDAS, D. C.; THAKRE, P. R.; BISTRAT, Y. Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 191–202, 2010.

LAU, K. et al. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 5, p. 719–725, 2005.

LAURENZI, S. et al. Fracture mechanisms in epoxy composites reinforced with carbon nanotubes. **Procedia Engineering**, v. 88, p. 157–164, 2014.

LI, Z. F. et al. Fabrication of high-surface-area graphene/polyaniline nanocomposites and their application in supercapacitors. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 7, p. 2685–2691, 2013.

LIEW, K. M.; LEI, Z. X.; ZHANG, L. W. Mechanical analysis of functionally graded carbon nanotube reinforced composites: A review. **Composite Structures**, v. 120, p. 90–97, 2015.

MA, J.; LARSEN, R. M. Effect of concentration and surface modification of single walled carbon nanotubes on mechanical properties of epoxy composites. **Fibers and Polymers**, v. 15, n. 10, p. 2169–2174, 2014.

MEHL, H. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1639–1645, 2014.

MITTAL, G. et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015.

MONTAZERI, A. et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials and Design**, v. 31, n. 9, p. 4202–4208, 2010.

MOURA, L. G. et al. The double-resonance Raman spectra in single-chirality (n, m) carbon nanotubes. **Carbon**, v. 117, p. 41–45, 2017.

OSUNTOKUN, J.; AJIBADE, P. A. Structural and Thermal Studies of ZnS and CdS Nanoparticles in Polymer Matrices. v. 2016, n. January, 2016.

POZEGIC, T. R. et al. Development of sizing-free multi-functional carbon fibre nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 306–319, 2016.

SAHOO, N. G. et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. **Prog. Polym. Sci.**, v. 35, n. 7, p. 837–867, 2010.

SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SANDLER, J. K. W. et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5893–5899, 2003.

SANO, E.; TANAKA, T.; IMAI, M. Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application. **Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites**, n. September 2016, p. 195–212, 2015.

SIDDIQUI, N. A. et al. Mode I interlaminar fracture behavior and mechanical properties of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 2, p. 449–460, 2007.

SILVESTRE, J.; SILVESTRE, N.; DE BRITO, J. An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. K.; PRAKASH, R. Influences of carbon nanofillers on mechanical performance of epoxy resin polymer. **Applied Nanoscience**, v. 5, n. 3, p. 305–313, 2015.

SUBHANI, T. et al. Mechanical performance of epoxy matrix hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and nanodiamonds. **Materials & Design**, v. 87, n. August, p. 436–444, 2015.

TERRONES, M. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 6, p. 325–377, 2004.

VALENTINI, F. et al. Carbon nanotube purification: Preparation and Characterisation of Carbon nanotube Paste Electrodes. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 20, p. 5413–5421, 2003.

VENKATA RAMANA, G. et al. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer nanocomposites. **Indian Journal of Engineering & Materials Sciences**, v. 17, n. October, p. 331–337, 2010.

VU, C. M. et al. Fabrication of adduct filled glass fiber/epoxy resin laminate composites and their physical characteristics. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 5, p. 1373–1391, 2016.

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

XUE, L. et al. Hydrothermal synthesis of graphene-ZnS quantum dot nanocomposites. **Materials Letters**, v. 65, n. 2, p. 198–200, 2011.

YANG, S.-Y. et al. Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites. **Carbon**, v. 48, n. 3, p. 592–603, 2010.

YANG, Y. et al. Multiwalled carbon nanotubes functionalized by hyperbranched poly(urea-urethane)s by a one-pot polycondensation. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 19, p. 1695–1701, 2006.

YAO, H. et al. Optimization of interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites via carbon nanotube sizing. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 583–590, 2015.

YOONESSI, M. et al. Carbon Nanotube Epoxy Nanocomposites: The Effects of Interfacial Modifications on the Dynamic Mechanical Properties of the Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 19, p. 16621–16630, 2014.

ZHANG, X. et al. Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1543–52, 2012.

ZHAO, Z. et al. Mechanical, thermal and interfacial performances of carbon fiber reinforced composites flavored by carbon nanotube in matrix/interface. **Composite Structures**, v. 159, p. 761–772, 2017.

ZHENG, J. et al. Nanocomposites of carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature. **Procedia Engineering**, v. 36, p. 235–245, 2012.

ZHOU, H. W. et al. Carbon fiber/carbon nanotube reinforced hierarchical composites: Effect of CNT distribution on shearing strength. **Composites Part B: Engineering**, v. 88, p. 201–211, 2016.