AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM ELASTÔMERO
FLUORADO PARA AUXÍLIO EM EVENTOS DE DESCOMPRESSÃO DE CO₂**

CRISTINA ANGIOLETTO POZENATO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Ademar Benévolo Lugão**

**São Paulo
2016**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**“EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM
ELASTÔMEROS FLUORADOS PARA AUXÍLIO EM EVENTOS DE
DESCOMPRESSÃO DE CO₂”**

CRISTINA ANGIOLETTO POZENATO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais**

Orientador: Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2016

*À minha toda família, meu porto seguro, as
pessoas mais especiais da minha vida, que
sempre acreditaram em mim, mais do que
eu mesma e torceram para o sucesso
deste trabalho. Eu não teria conseguido
sem vocês.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus, e a todos os iluminados que Ele colocou em meu caminho para me ajudar em tantos momentos da minha vida. Com um carinho especial para Severina, Sr. Miguel e sua esposa Sra. Elisabeth e um grande mentor e amigo, quase um pai, apelidado Cachoeira.

À minha família, sempre ao meu lado, com todo incentivo que eu poderia precisar e até mais. À minha irmã Beatriz, meu padraсто Ataliba, meu cunhado Cláudio por estarem ao meu lado em todos os momentos necessários. Aos meus amados tio Carlos Alberto e prima Marina por toda torcida e risada durante o andamento deste trabalho. À minha tia emprestada Elisa por todo amor e por me fazer sentir grande e me dar a honra de ser o seu orgulho. À minha sobrinha Maria Fernanda por ser a alegria da minha vida e a pessoa que eu mais amo.

Em especial à minha mãe Rozemeire, que vibrou, comemorou e chorou comigo nas alegrias e nas tristezas ao longo deste processo, a pessoa que sempre esteve ao meu lado não se importando com as dificuldades e que me ensinou a persistir sempre em um sonho. Eu sou grata por ser sua filha.

Ao meu orientador Dr. Ademar Benévolo Lugão por me dar esta chance quando eu não tinha nada a oferecer. Agradeço a atenção, paciência, orientação e palavras de incentivo. Eu serei eternamente grata por todos os ensinamentos.

Às pessoas especiais que me acompanharam durante todo o processo, torceram por mim, e me ajudaram das mais diversas formas Fernanda, Patrícia, Beatriz, Ana Cecília. Eu amo todas vocês!

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho e ao O Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa concedida.

Aos meus amigos do CQMA: Andressa Alves, Jéssica Leal, Maria José, Mara Melo, Mayeli e Giovanni Estrada, Lina Abadia, Henrique Peres, Rebeca Grecco, Maria Eugênia, Pedro Castro, Derly Dias, Michelle Gomes pelos ensinamentos, ajuda e palavras de apoio, além das risadas e carinho.

Às amigas que primeiro me receberam e abriram as portas do CQMA para mim Heloísa Zen e Beth Cardoso. Em especial à Sandra Scagliusi que, além de me dar as primeiras noções sobre borracha, contribuiu para a confecção das amostras utilizadas. Meus sinceros agradecimentos a todas.

À Indústria Artefatos Borracha Esper pelo uso do cilindro para confecção das amostras utilizadas.

Aos colaboradores da Universidade Federal de Minas Gerais, pela doação dos nanotubos de carbono utilizados e sem os quais esse trabalho não seria possível: Dra Glaura Goulart, Dr Rodrigo Gribel Lacerda e Vinícius Gomide Castro.

Aos colaboradores da Universidade Federal do Rio de Janeiro pelos testes de adsorção/dessorção realizados: Dr. Krishnaswamy Rajagopal e sua aluna Gabriella Costa Machado da Cruz.

Ao Dr. Pablo Antonio Vasquez Salvador e a equipe do Irradiador Multipropósito (CTR-IPEN) pela irradiação das amostras utilizadas.

À professora Dr Nilce Ortiz pela colaboração e interpretação de resultados deste trabalho. Em nome dela agradeço a todos os meus professores que me ajudaram a chegar até aqui.

Aos técnicos Eleosmar (CQMA), René e Glauson (CCTM) e à Dra. Larissa Otubo (CCTM) do IPEN/CNEN-SP, pela grande ajuda e boa vontade com minhas análises térmicas, difratogramas de raios-x e micrografias, respectivamente.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

*Se é um milagre, algum tipo de evidência
dirá. Mas se for um fato a prova é
necessária.*

Mark Twain.

EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM ELASTÔMEROS FLUORADOS PARA AUXÍLIO EM EVENTOS DE DESCOMPRESSÃO DE CO₂

CRISTINA ANGIOLETTO POZENATO

RESUMO

Diante da necessidade de produzir uma vedação com maior vida útil frente as condições de descompressão explosiva de CO₂ incorporou-se quantidades diferentes de MWCNT (*multiwalled carbono nanotubes*) curtos e longos (0,25 phr e 1 phr) e com graus de funcionalidade de grupos oxigenados variando entre 0% e 7,5% em elastômeros fluorados. A incorporação foi realizada utilizando-se o processo de mistura em cilindro aberto (Copê) e as mantas de borracha obtidas foram termoprensadas e submetidas a doses de irradiação de 5, 10 e 20 kGy em ar atmosférico. Analisaram-se os nanocompósitos e os MWCNT por análises térmicas, difrações de raios-X e micrografias. A partir dos nanocompósitos também foram confeccionados corpos de prova para ensaios mecânicos, análises dinâmico-mecânicas, ensaios de dessorção. Os resultados indicaram em geral aumento dos módulos a 100% e secante a 15% nas amostras com adição de 1 phr, mas pouca mudança da temperatura de transição vítrea foi observada, indicando pouca alteração da mobilidade das cadeias. As micrografias apontaram algumas extremidades de MWCNT soltas da matriz polimérica após o processo de preparação da amostra. Os resultados apontaram melhora na dessorção dos nanocompósitos após a incorporação dos MWCNT.

INCORPORATION EFFECTS OF CARBON NANOTUBE IN FLUORINATED ELASTOMERS FOR ASSISTANCE IN CO₂ EXPLOSIVE DECOMPRESSION

CRISTINA ANGIOLETTO POZENATO

ABSTRACT

Faced with the need to produce a gasket with longer useful life against the explosive decompression conditions of CO₂, it was incorporated different amounts of short and long MWCNT (0.25 phr and 1 phr) and degrees of oxygenated groups functionality ranging between 0% and 7.5% in fluorinated elastomers. The incorporation was performed using the open mill with two rolls (COPE) and rubber blankets were obtained thermopressed and subjected to radiation doses of 5, 10 and 20 kGy in air atmosphere. Nanocomposites and MWCNT were analyzed by thermal analysis, X-ray diffraction and SEM micrographs. From the nanocomposites were also prepared specimens for mechanical testing, dynamic mechanical analysis, desorption tests. The results indicated, in generally, an increase of modules to 100% and secant to 15% in the samples with the addition of 1 phr, however little change in the glass transition temperature was observed, indicating little variation of mobility of the chains. The micrographs showed some free ends of MWCNT the polymer matrix after sample preparation process. The results pointed improvement on dessorption of nanocomposites after the incorporation of MWCNT.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	2
3.	FLUORELASTÔMEROS	3
3.1.	Processo de Vulcanização de elastômeros fluorados.....	9
3.2.	Efeitos da radiação em polímeros fluorados	10
4.	NANOTUBOS DE CARBONO	11
4.1.	Processos de Produção dos Nanotubos de Carbono	15
4.2.	Funcionalização dos Nanotubos de Carbono	16
4.2.1.	Procedimento experimental de funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos oxigenados.....	17
4.3.	Propriedades dos Nanotubos de Carbono	18
4.3.1.	Propriedades Eletrônicas	18
4.3.2.	Propriedades Mecânicas.....	19
4.3.3.	Propriedades Térmicas	20
4.4.	Efeito da Radiação Ionizante nos Nanotubos de Carbono.....	20
5.	NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS	22
6.	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	24
6.1.	Dióxido de carbono supercrítico.....	26
6.2.	Interação entre CO ₂ supercrítico e polímeros	26
7.	PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	28
7.1.	Isotermas de Adsorção	29
7.2.	Adsorção de Gases em Nanotubos de Carbono.....	31
7.3.	Processos de Adsorção em Elastômeros e Polímeros	33
8.	PARTE EXPERIMENTAL	35
8.1.	Matérias-primas	35
8.2.	Processo de Funcionalização dos Nanotubos de Carbono....	38
8.3.	Preparação das amostras	38

8.4.	Caracterizações – Nanotubos de Carbono	40
8.4.1.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	40
8.4.2.	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)	40
8.4.3.	Difração de raios-X	41
8.4.4.	Análise Termogravimétrica	41
8.5.	Caracterizações – Nanocompósitos.....	41
8.5.1.	Ensaio mecânico	41
8.5.2.	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)	42
8.5.3.	Difração de raios-X	42
8.5.4.	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	42
8.5.5.	Análise Mecânico-dinâmicas (DMA)	43
8.5.6.	Ensaio de Dessorção de CO ₂	45
9.	CARACTERIZAÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO	47
9.1.	Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)	47
9.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)	50
9.3.	Difração de Raios-X.....	51
9.4.	Análise Termogravimétrica	52
10.	CARACATERIZAÇÃO: NANOCOMPÓSITOS.....	55
10.1.	Efeitos Mecânicos da Incorporação de MWCNT ao Elastômero Fluorado	55
10.2.	Efeitos Mecânicos da Radiação Ionizante nos Nanocompósitos	61
10.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (SEM-FEG)	70
10.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo Após Processo de Irradiação (SEM-FEG)	71
10.5.	Difração de Raios-X.....	73
10.6.	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	76
10.7.	Análise Dinâmico-mecânicas (DMA).....	80
10.8.	Ensaio de Dessorção de CO ₂	83

11. CONCLUSÕES.....	88
Referências Bibliográficas	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de elastômeros fluorados	4
Figura 2 – Reação de vulcanização de fluorelastômeros com bisfenóis como agente de cura [21].....	9
Figura 3 – Microscopias eletrônicas de transmissão das amostras descritas por S. Iijima. (Retirado de [25])	11
Figura 4 – Estruturas de grafeno e nanotubos de carbono camada única (A) e multicamadas (B). (Retirado de [31])	13
Figura 5 – Representação esquemática do vetor quiral na folha de grafeno. (Retirado de [32])	13
Figura 6 – Tipos de quiralidade dos nanotubos de carbono. (Retirado de [33])	14
Figura 7 – Processo de produção de MWCNT por CVD (Adaptado de [36])	16
Figura 8 – Processo de adsorção de grupos –COOH em nanotubos de carbono. (Adaptado de [40]).....	18
Figura 9 – Índices (n,m) para nanotubos condutores e semicondutores. (Retirado de [43])	19
Figura 10 – (a) Nanotubo de carbono com defeito na estrutura (V) e dupla ligação de átomo externo (A) (b) ligação entre tubos após irradiação de íons (c) estrutura interna após irradiação.....	21
Figura 11 – Diagrama de fase temperatura X pressão (Adaptado de [60])	24
Figura 12 – Mudança de estado físico decorrente do aumento de temperatura até o estado supercrítico (SCF – Super critic fluid)	25
Figura 13 – Isotermas de adsorção (quantidade de gás x pressão relativa – Retirado de [70]).....	30
Figura 14 – (a) Regiões de acúmulo de moléculas na rede de nanotubos de carbono, (b) Nanotubos de carbono com moléculas de gás adsorvidas. (Adaptado de [73]).....	32
Figura 15 – Viton F605C (Dupont ®) puro.	35

Figura 16 – Manta de borracha após processamento em cilindro. Em detalhe pequenas irregularidades na superfície.....	37
Figura 17 – Curvas de calorimetria diferencial exploratória das amostras B (preta), L ₀ (azul) e L ₇₅ (laranja) para determinação da temperatura de vulcanização das amostras.	39
Figura 18 – Aspecto físico do nanocompósito após prensagem. Em detalhe, irregularidades da borda.....	40
Figura 19 – Equipamento de análise mecânica-dinâmica (DMA). Em detalhe suportes fixo (abaixo) e móvel (acima) para amostras.	44
Figura 20 – Definição de T _g por meio do gráfico de módulo de armazenamento. (Extraído de [85]).....	45
Figura 21 – Pressurizador Maximator®.	46
Figura 22 – Picnômetro de alta pressão para gravimetria das medidas de adsorção e dessorção de CO ₂	46
Figura 23 - Microscopias eletrônicas de transmissão dos nanotubos C ₀ (verde), L ₀ (azul), L ₄₅ (rosa), L ₇₅ (laranja).	47
Figura 24 – Micrografia eletrônica de transmissão de defeitos estruturais causados pelo processo de funcionalização do grupo L ₇₅	49
Figura 25 – Micrografia eletrônica de transmissão de detalhe de nanopartícula de catalisador envolta pelo nanotubo de carbono L ₇₅	49
Figura 26 – Microscopias eletrônicas de varredura dos nanotubos C ₀ (verde), L ₀ (azul), L ₄₅ (rosa), L ₇₅ (laranja).	50
Figura 27 – Difrátogramas obtidos para as amostras de nanotubos de carbono C ₀ , L ₀ , L ₄₅ e L ₇₅	52
Figura 28 – Análises de termogravimetria das amostras de nanotubos de carbono não funcionalizados (C ₀ , verde; L ₀ azul) e funcionalizados (L ₄₅ , rosa; L ₇₅ , laranja).	53
Figura 29 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 0,25 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e L ₀ , azul) e funcionalizados (L ₄₅ , rosa e L ₇₅ , laranja).	56
Figura 30 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e L ₀ , azul) e funcionalizados (L ₄₅ , rosa e L ₇₅ , laranja).	59

Figura 31 – Curvas tensão x deformação das amostras B sem adição de MWCNT nas doses de 5 kGy (roxa), 10 kGy (vermelha) e 20 kGy (amarela) em relação a amostra não irradiada (preta).	62
Figura 32 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja) irradiados a 5 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.	65
Figura 33 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja) irradiados a 10 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.	66
Figura 34 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja) irradiados a 20 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.	67
Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo dos nanocompósitos contendo 1phr dos nanotubos dos grupos C ₀ (verde), L ₀ (azul), L ₄₅ (rosa), L ₇₅ (laranja).	71
Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo dos nanocompósitos contendo 1phr dos nanotubos dos grupos C ₀ (verde), L ₀ (azul), L ₄₅ (rosa), L ₇₅ (laranja) irradiados a 20 kGy. Em detalhe, MWCNT do grupo C ₀ (verde).	72
Figura 37 – Padrões de difração de raios-X dos nanocompósitos com 0,25 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja) em relação a amostra B (Preta).	74
Figura 38 – Padrões de difração de raios-X dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja em relação a amostra B (Preta).....	75
Figura 39 – Curvas de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja em relação a amostra B (Preta). Em detalhe, região da Tg.....	76
Figura 40 – Perfil apresentado pelas curvas de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C ₀ , verde e F ₀ , azul) e funcionalizados (C ₄₅ , rosa e C ₇₅ , laranja) e irradiados a 10 kGy em relação a	

amostra B (Preta) na mesma dose. Em detalhe, região de transição vítrea dos materiais..... 78

Figura 41 – Módulos de armazenamento e $\tan \delta$ dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) em relação a amostra B (Preta). 80

Figura 42 – Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta). 82

Figura 43 – Curvas de dessorção de CO_2 dos nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e L_0 , azul) e funcionalizados (L_{45} , rosa e L_{75} , laranja) em relação a amostra B (preta). Em detalhe sobreposição entre as curvas obtidas pela análise e pela modelagem..... 85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Impacto da adição de diferentes monômeros sobre o composto final (Adaptada de [7])	5
Tabela 2 – Energias de ligação com carbono, calculadas pela dissociação de $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{-X}$ (Adaptado de [8])	5
Tabela 3 – Principais diferenças entre os processos de adsorção química e física. (Adaptado de [70])	29
Tabela 4 – Composição e denominação das amostras utilizadas	37
Tabela 5 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 0,25 phr de MWCNT, das amostras não irradiadas.....	56
Tabela 6 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras não irradiadas.....	59
Tabela 7 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras sem adição de MWCNT, das amostras irradiadas a 0, 5, 10 e 20 kGy	62
Tabela 8 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 5 kGy	65
Tabela 9 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 10 kGy	66
Tabela 10 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 20 kGy	67
Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (T_{onset} , temperatura de início do evento) obtidas por análises de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT (C_0 , verde; F_0 , azul; C_{45} , rosa; C_{75} , laranja) não irradiados e irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta) na mesma condição.	78
Tabela 12 – Temperatura de transição vítrea (T_{onset} , temperatura de início do evento) obtidas por análises de DMA dos nanocompósitos com 1 phr de	

MWCNT (C₀, verde; F₀, azul; C₄₅, rosa; C₇₅, laranja) não irradiados e irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta) na mesma condição. 81

Tabela 13 – Valores de adsorção à 1 minuto e velocidade de dessorção para amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C₀ – curto e L₀ – longo) e funcionalizados (L₄₅ e L₇₅, ambos longos) em relação a amostra B (sem adição de MWCNT) 84

ABREVIATÓES

ASTM – American Society for Testing and Materials

CVD – *Chemical Vapor Deposition*, deposiço qumica da fase de vapor

DWCNT ou NTCCD – Nanotubos de carbono *double-walled* ou camada dupla

FKM – Fluorelastmero

HFP – Hexafluoropropileno

ISO – International Organization for Standardization

MWCNT ou NTCCM – Nanotubos de carbono *multi-walled* ou multicamadas

O-rings – Anis de vedaço

PHR – Partes por cem de borracha

PTFE – Politetrafluoretileno

PVDF – Polifluoreto de vinilideno

SWCNT ou NTCCU – Nanotubos de carbono *single-walled* ou camada nica

TFE – Tetrafluoroetileno

Tg – Temperatura de transiço vtrea

VF₂ – Fluoreto de vinilideno

Viton – Fluorelastmero desenvolvido pela Dupont

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a descoberta de grandes reservas de óleo e gás em áreas rochosas abaixo das camadas de sal provocou a busca de materiais que suportem as condições exigidas para a exploração destes locais.

Fluorelastômeros são polímeros capazes de aguentar temperaturas de trabalho que variam de baixas a muito altas e são muito utilizados como vedações (*o-rings*) por serem impermeáveis a diversos gases. Para esse grupo de polímeros também se destacam suas propriedades químicas e mecânicas [1].

No entanto, a extração de petróleo da camada pré-sal enfrenta problemas com as vedações de fluorelastômeros que se rompem devido à alta pressão gerada por gases na descompressão rápida, principalmente o dióxido de carbono.

Há pouco tempo foi iniciada em diversos laboratórios de pesquisa a busca por materiais flexíveis, mas que suportem condições extremas de trabalho, como temperaturas elevadas e a presença de gases corrosivos.

Os nanotubos de carbono são compostos por uma ou mais folhas planas de grafeno. Faulkner e colaboradores [2] estudaram a inclusão de nanotubos de carbono multiparedes em elastômeros fluorados e descreveram aumentos de propriedades mecânicas. Bokobza [3] apresenta resultados sobre essas e outras propriedades, como resistência à abrasão e estabilidade, que obtiveram aumentos devido à adição de nanotubos.

Neste trabalho serão estudadas a adição de diferentes quantidades de nanotubos de carbono, que servirão como estruturas para a passagem de gás, e uma possível redução de danos à matriz polimérica aumentando a vida útil do *o-ring*.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um nanocompósito à base de matriz elastomérica fluorada e nanotubos de carbono, de forma a permitir a descompressão rápida do CO₂ sem danos à matriz de modo a estender a vida útil do material.

Além disso, esse elastômero deve ser capaz de resistir à temperatura e pressão, sem perder a estabilidade química e física, e manter suas propriedades mecânicas, bem como servir de caminho para que o dióxido de carbono deixe o reservatório de contenção.

3. FLUORELASTÔMEROS

De acordo com a definição ISO, fluoropolímeros são desenvolvidos a partir de monômeros que contêm um ou mais átomos de flúor, ou copolímeros desses monômeros, desde que o monômero fluorado esteja em maior quantidade, em massa [4].

Em se tratando de polímeros fluorados, em geral, suas propriedades únicas e diferenciadas despertam o interesse da engenharia atual. Esses polímeros são térmica e quimicamente estáveis, proporcionalmente a quantidade de flúor presente na cadeia, hidrofóbicos – não apresentando atração com moléculas de água – resistentes a óleos, além de resistentes ao envelhecimento e a oxidação [5].

Os fluoropolímeros apresentam boa resistência química, baixa permeabilidade a gases, baixa inflamabilidade e absorção de umidade, no geral. Essas propriedades permitem que os fluoropolímeros sejam aplicados nas indústrias automotiva e petroquímica.

Elastômeros são polímeros com capacidade de voltar ao estado inicial depois de serem submetidos a um estiramento. Alguns elastômeros podem alongar dez vezes seu tamanho original e em condições ideais retornar à sua dimensão inicial, sem quaisquer danos. Os elastômeros fluorados são considerados produtos com qualidades excepcionais e de alto valor agregado. A maior parte desses materiais é usada em indústrias de transporte, como vedações de elevada vida útil, e processamento químico, podendo estar em contato com ambientes hostis. [1]

Améduri e colaboradores [6] ainda citam o uso de fluorelastômeros na construção civil, para a fabricação de tintas resistentes a UV, indústria petroquímica, e aeronáutica em vedações e *O-rings* utilizados em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos e tanques de hidrogênio líquido em ônibus espaciais. A fabricação de membranas de troca iônica e

revestimentos ópticos, tratamento de materiais têxteis, microeletrônica e reparos em monumentos antigos.

Os fluorelastômeros baseados em copolímeros fluoreto de vinilideno (VF_2), hexafluoropropileno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE) foram introduzidos comercialmente no final da década de 1950 e início da década de 1960. Os monômeros mais utilizados na fabricação de elastômeros fluorados atualmente são VF_2 , HFP, TFE. Deste modo, as cadeias mais comuns de fluorelastômeros são dadas em função da variação da quantidade de cada monômero, como é possível verificar pela Figura 1, em que x, y e z indicam a quantidade de monômeros presentes de VF_2 , HFP e TFE respectivamente [7].

Figura 1 - Estrutura molecular de elastômeros fluorados

A quantidade de cada monômero, e também a adição de outros monômeros como etileno (E) e propileno (P) podem alterar as características do composto final, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Impacto da adição de diferentes monômeros sobre o composto final (Adaptada de [7])

Monômero	Fórmulas	Contribuição				
		Tg	Cristalinidade	Resistência à:		
				Hidrocarbonetos	Solventes Polares	Bases
VF ₂	CH ₂ =CF ₂	-	+	-	-	-
HPF	CF ₂ =CF- CF ₂	+	-	+	+	x
TFE	CF ₂ =CF ₂	+	+	+	+	x
E	CH ₂ = CH ₂	+	+	-	+	+
P	CH ₂ =CH- CH ₃	+	-	-	+	+

+: indicam aumento de propriedade

-: indicam redução de propriedade

x: não há interferência

As propriedades citadas anteriormente podem ser explicadas pela alta energia de ligação C-F presente nos monômeros fluorados que compõe a cadeia elastomérica. Esta ligação é mais forte que a ligação C-H, de acordo com Tabela 2.

Tabela 2 – Energias de ligação com carbono, calculadas pela dissociação de CF₃CF₂-X (Adaptado de [8])

Átomo	Energia de ligação (kJ/mol)
F	530,5
H	429,7
Cl	346,0
Br	287,4

Fluorelastômeros também podem ser descritos como polímeros amorfos, ou seja, que não apresentam uma estrutura definida ou cristal, e com temperatura de transição vítrea (temperatura em que a cadeia deixa seu estado vítreo e ganha certa mobilidade) menor que 273 K. A falta de cristalinidade nesses polímeros garante que as cadeias possam se distender e alongar, mas também é a causa da fragilidade em elastômeros não vulcanizados, ou seja, sem a rede tridimensional formada. A vulcanização é o processo pelo qual a cadeia única se liga a outras cadeias poliméricas formando a rede tridimensional e reticulada. Esse processo modifica o polímero e eleva as propriedades finais do composto, dando a ele as características que o definem [1].

A partir da década de 1970 os bisfenóis foram o sistema de cura predominante para fluorelastômeros, substituindo as diaminas, sistema de cura mais utilizado na época. Também é possível a cura por peróxidos [1].

A cura por bisfenóis garante um processamento mais fácil, além de um composto final com propriedades melhores que os curados com diaminas. Diversos compostos além do bisfenol AF – o mais comum – podem ser utilizados, como a hidroquinona, neste tipo de cura [1].

Logothetis [9] descreve em seu trabalho a curva reométrica desse sistema. O autor demonstra que a 121°C a reação de cura duraria aproximadamente 30 minutos. No entanto, a 177°C, com apenas 5 minutos a reação está praticamente finalizada. Ainda segundo o autor, a curva reométrica, que apresenta o comportamento do polímero durante o processo de vulcanização, não sofre alterações com as diferentes composições de copolímeros ou terpolímeros.

Essas e outras características colocaram os fluorelastômeros no centro de diversos estudos acadêmicos. Wei e colaboradores [10] estudaram a melhoria das propriedades de barreira a líquidos e a resistência mecânica do fluorelastômero FKM com a adição de óxido de grafeno (GO – graphene oxide, do inglês). Os pesquisadores concluíram que a adição de pequenas quantidades de GO aumentou as propriedades mecânicas tanto em temperatura ambiente quanto a 150°C, além de melhorar a barreira a líquidos.

Maiti e Bhowmick [11] adicionaram nanoargilas sintéticas produzidas em laboratório e nanoargilas naturais comercialmente disponíveis a fluorelastômeros (Viton B). O objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades dos nanocompósitos em relação à estrutura e tipo das nanoargilas. As nanoargilas preparadas em laboratório apresentaram nanocompósitos com propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas melhores em comparação com os nanocompósitos de nanoargilas naturais. Além disso, o inchamento e a resistência térmica também foram maiores para nanoargilas sintéticas.

O Grupo de Processamento de Polímeros da Universidade de Calgary, Canadá, incorporou nanofitas de grafeno obtidas a partir de MWCNT (nanotubos de carbono multiparedes) e as doparam com nitrogênio para melhorar a sua adesão a matriz de FKM. O estudo foi realizado comparando-se os nanocompósitos MWCNT/FKM e GNR/FKM com e sem a dopagem de nitrogênio. Enquanto as fitas dopadas com nitrogênio tiveram um comportamento de cura semelhante ao FKM puro, as fitas oxidadas tiveram cinética de cura relativamente mais lenta [12].

Pham e colaboradores [13] investigaram o desgaste acelerado de peças de vedação de FKM. O teste foi relacionado a uma amostra-padrão acompanhada por 1000 horas. A equipe de pesquisadores teve como objetivo desenvolver condições de ensaio de consumo acelerado adequadas e que refletissem a realidade. Todos os ensaios de desgaste foram realizados em condições limite.

Seguindo pela mesma linha de trabalho, Gawlinski [14] discutiu os efeitos da fricção e do desgaste sofrido por vedações e *o-rings*, incluindo os fabricados a partir de fluorelastômeros. Ele discute sobre o papel do atrito e meios de diminuí-lo sem afetar a vedação oferecida pelos elementos elastoméricos.

As pesquisas sobre borrachas fluoradas não são novidade para pesquisadores brasileiros. Zen [15], em seu trabalho, adicionou três variações da nanopartícula POSS e também a nanoargila do tipo Cloisite 15A para a produção de nanocompósitos que posteriormente foram enxertados com o

monômero estireno. Em seguida o processo de sulfonação foi desenvolvido para a criação de uma membrana de troca iônica.

Mello e Costa [16] desenvolveram um trabalho sobre o envelhecimento de fluorelastômeros em ar comprimido, em diferentes temperaturas. Para a avaliação dos resultados foi usado o Diagrama de Arrhenius.

Silva [17] estudou em seu projeto o uso do 1,3 bis (citraconimidometil) benzeno (BCI-MX) como reforço para a redução do tempo de cura e melhora da resistência química de peças fabricadas com FKM. Foi possível observar a redução no tempo de processamento (t_{s1}) e no tempo ótimo de cura (T_{90}). O torque máximo das amostras (MH) sofreu aumento, assim como as propriedades mecânicas das amostras sem pós-cura. Para amostras pós-curadas as propriedades mecânicas se igualaram as amostras iniciais, e a resistência ao fluido mostrou que 3 phr de BCI-MX pode reduzir o inchamento das amostras com e sem pós-cura.

A correlação das propriedades físico-químicas do biodiesel com os danos sofridos por elastômeros sejam eles fluorados ou não, em motores a diesel foi estudada por Mello [18]. A partir de diferentes tipos de oleaginosas a pesquisadora produziu amostras de biodieseis e então estabeleceu a relação das amostras com desgastes das borrachas utilizadas, fluorada (Viton) e natural (NBR). O estudo concluiu que o Viton foi mais compatível com todos os combustíveis, mantendo suas propriedades sem alteração significativa para quase todas as combinações de biodiesel.

Giovedi e colaboradores [19] estudaram o efeito da radiação por acelerador de elétrons nas propriedades mecânicas e térmicas de amostras de fluorelastômeros. As doses de radiação gama aplicadas variaram de 10 a 250 kGy. Os autores obtiveram aumento de propriedades mecânicas como tensão e alongamento na ruptura, e também para os resultados de dureza Shore A. A curva termogravimétrica não apresentou variações significativas.

3.1. Processo de Vulcanização de elastômeros fluorados

A vulcanização é um processo necessário para a aplicação industrial dos elastômeros, pois garante propriedades físicas (módulo, dureza, resiliência, alongamento) que só se tornam possíveis após a criação de ligações cruzadas e consequente formação da rede tridimensional [20]. A reação de vulcanização pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Reação de vulcanização de fluorelastômeros com bisfenóis como agente de cura [21].

A vulcanização química dos fluorelastômeros pode ocorrer preferencialmente com três agentes de cura diferentes: diaminas, peróxidos e bisfenóis. Estes é o sistema mais utilizado por apresentarem bom processamento, menor tempo de cura, excelentes propriedades finais do

composto como resistência a altas temperaturas e bons resultados como vedações.

A cura por bisfenóis se dá com auxílio de um componente básico, como por exemplo, hidróxido de cálcio, que provoca a retirada de átomos de flúor da cadeia principal. Estes locais estão sujeitos a ação de nucleófilos – provenientes da molécula de bisfenol – que se ligaram a duas cadeias diferentes formando então, a rede vulcanizada [22].

3.2. Efeitos da radiação em polímeros fluorados

Polímeros fluorados normalmente sofrem degradação quando são submetidos à radiação. Os efeitos causados pela radiação variam de acordo com alguns fatores como: taxa de dose, dose total, presença de oxigênio e pró-degradantes. Mas, em sua grande maioria, independem do tipo de irradiação (gama ou por elétrons) e podem levar a perda de propriedades mecânicas e químicas [23].

O politetrafluoretileno (PTFE) e a resina FEP (etileno propileno fluorado) sofrem degradação severa, seguida de redução de massa molecular pela quebra das cadeias moleculares do polímero e possível formação de pó [23].

Para o ETFE (Etileno Tetrafluoretileno) a radiação ionizante de baixo nível não provoca graves efeitos, já que os processos de cisão de cadeia e reticulação ocorrem a uma taxa aproximadamente igual. Quando a dose de irradiação é mais alta a cisão de cadeias é severa e provoca perda acentuada das propriedades mecânicas [23].

A reticulação ocorre no PVDF (polifluoreto de vinilideno) quando exposto a baixas doses. Ocorre aumento das propriedades mecânicas, mas redução da cristalinidade e do ponto de fusão do polímero. Quando exposto a altas doses de radiação o PVDF também sofre degradação [23].

4. NANOTUBOS DE CARBONO

O termo nanotubo de carbono corresponde a uma gama de materiais formados a partir de uma ou mais folhas de grafeno em torno de um eixo comum, resultando em estruturas tubulares com diâmetros de alguns nanômetros, e comprimentos que podem variar até micrometros [24].

Em 1991, Sumio Iijima [25] publicou o primeiro artigo sobre nanotubos de carbono na revista *Nature*. Em seu artigo Iijima descreve o aparecimento de um novo tipo de estrutura helicoidal de carbono, que ele se refere como 'agulha'. O autor explica o aparecimento das 'agulhas' no eletrodo negativo da descarga de arco elétrico, e também, que as 'agulhas' são formadas por folhas de grafite enroladas uma sobre a outra em torno do mesmo eixo, como revelado pela microscopia eletrônica de transmissão. As microscopias obtidas por Iijima são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 – Microscopias eletrônicas de transmissão das amostras descritas por S. Iijima. (Retirado de [25])

Em um primeiro momento, o autor descreve que as ‘agulhas’ podem ter entre duas e 50 folhas. Atualmente já existem estudos que evidenciam a formação de tubos com uma única folha de grafite [25].

Em mais de duas décadas de estudo, as informações do trabalho de Iijima foram aperfeiçoadas. Em artigos posteriores o próprio Iijima renomeou suas ‘agulhas’ como nanotubos de carbono [26,27,28]. As folhas de grafite foram chamadas de folhas de grafeno por Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do Prêmio Nobel de 2010 [29] e autores do primeiro procedimento não industrial de isolamento dessas folhas.

Os nanotubos de carbono podem ser classificados pelo número de folhas de grafeno que constituem suas paredes. Atualmente os mais conhecidos são os *single-walled* ou camada única (SWCNT ou NTCCU), com uma folha, *double-walled* ou camada dupla (DWCNT ou NTCCD), com duas folhas, e *multi-walled* ou multicamadas (MWCNT ou NTCMC), com diversas folhas em torno do eixo central.

Existem também variações de diâmetros interno e externo e comprimentos dos tubos. Normalmente, os tubos têm diâmetros nanométricos e comprimentos que podem chegar a vários micrometros. Estruturalmente, as folhas de grafeno são formadas por hexágonos contendo apenas átomos de carbono. As ligações C-C estão na configuração sp^2 [25].

A estrutura de uma folha de grafeno e a formação de um nanotubo com uma ou mais paredes é apresentada na Figura 4. As folhas de grafeno estão separadas por 0,34 nm ou 3,4 Å (angstrom) sem ligação entre as folhas, ou seja, são tubos concêntricos, mas não estão presos uns aos outros [30].

As propriedades de um nanotubo de carbono serão alteradas de acordo com o número de paredes, diâmetro e quiralidade das folhas de grafeno.

Figura 4 – Estruturas de grafeno e nanotubos de carbono camada única (A) e multicamadas (B). (Retirado de [31])

A quiralidade das folhas é definida por um vetor, chamado de vetor quiral (C_h), que faz com que os sítios cristalográficos equivalentes se encontrem e então, confira a folha de grafeno a forma cilíndrica do tubo. Assim, o ângulo quiral define a forma como as folhas se enrolam e por fim os índices de quiralidade. Esquemáticamente, o vetor quiral e os índices de quiralidade podem ser demonstrados pela Figura 5 [32].

Figura 5 – Representação esquemática do vetor quiral na folha de grafeno. (Retirado de [32])

Além do vetor quiral (C_h), estão representados na Figura 5: o vetor de translação (T), o ângulo quiral (θ), e os átomos que delimitam a célula unitária (O , A , B e B'). A partir destes parâmetros é possível determinar a configuração do nanotubo [32,33].

Três tipos de nanotubos são obtidos de acordo com os índices de quiralidade (n, m) das folhas: *armchair*, *zig-zag*, e *chiral*. Segundo os valores de (n, m): *armchair* (m, m), *zig-zag* ($n, 0$) e *chiral* (n, m) em relação ao ângulo quiral, como apresentado na Figura 6 [33].

Figura 6 – Tipos de quiralidade dos nanotubos de carbono. (Retirado de [33])

As propriedades dos MWCNT estão ligadas a estrutura quiral. A quiralidade também influencia na condução dos nanotubos que podem ser metálicos ou semicondutores [34].

4.1. Processos de Produção dos Nanotubos de Carbono

As técnicas mais comuns para a produção de nanotubos de carbono são a vaporização a laser, pirólise catalítica e descarga de arco elétrico, a mais utilizada industrialmente, que será descrita adiante [34].

Musumeci e colaboradores [34] apontam o fato de que a produção por quaisquer destes métodos gera um produto final de nanotubos emaranhados com partículas do catalisador e impurezas de outros materiais, que contém carbono, e exigem purificação.

Ainda existem muitos desafios a serem superados para que a produção de nanotubos de carbono atinja o esperado, como por exemplo, a produção de grandes quantidades e baixo custo com qualidade e a produção seletiva de tubos (diâmetro, comprimento e quiralidade) [35].

A deposição química da fase vapor, CVD (*Chemical Vapor Deposition*), ou deposição química catalítica da fase vapor, CCVD (*Catalytic Chemical Vapor Deposition*), é um método muito estudado, pois permite a produção de quantidades relativamente maiores, com temperaturas de processo menores (até 1100°C) e amostras de alta pureza [36].

O sistema de CVD é relativamente simples: um tubo de quartzo é usado como reator, um forno de múltiplas zonas de aquecimento com entrada para os gases de reação em atmosfera inerte. O sistema pode ser melhor compreendido na Figura 7. Esse sistema é simples e os principais parâmetros podem ser controlados facilmente. O processo de CVD envolve a decomposição das moléculas dos gases colocados no forno. Para que ocorra a formação dos hexágonos de carbono característicos da folha de grafeno, é necessária a adição de um catalisador metálico. Os mais comuns são ferro, níquel e cobalto [36].

Figura 7 – Processo de produção de MWCNT por CVD (Adaptado de [36])

As nanopartículas catalisadoras permitem que o depósito dos átomos de carbono pertencentes ao gás seja alinhado, e partir desse momento há formação do tubo [36]. O processo de CVD, porém, apresenta problemas na formação estrutural dos tubos, que acabam sendo formados com defeitos nas paredes [32].

4.2. Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

O processo de funcionalização de um material consiste na modificação de sua superfície através da adição de um átomo ou grupo funcional, alterando as características químicas dessa superfície. A adesão e capacidade de adsorção deste novo material serão diferentes do original, assim como as interações que ele fará, por exemplo [33]. No caso dos nanotubos de carbono a adição de novos elementos ocorre preferencialmente nos defeitos da estrutura ou em suas extremidades, ou seja, seus pontos mais reativos [33].

A funcionalização de um nanotubo de carbono pode ocorrer por interações covalentes, gerando sistemas que interagem fortemente e modificam profundamente as propriedades dos nanotubos, e não covalentes, em que os sistemas são mais fracos [37]. As interações também podem ser descritas como química e física, respectivamente [38].

Souza Filho e Fagan [37] apresentam, por meio de seu estudo, a simulação da interação de ferro e manganês adsorvidos nas paredes dos tubos.

Os autores discutem o uso desses nanotubos funcionalizados para a adsorção de gases como H_2 , CO , CO_2 e SO_2 , que não interagiriam diretamente com o tubo, mas sim com os grupos funcionalizados.

Os pesquisadores ainda comentam sobre a funcionalização química e a adição do grupo $-COOH$, ligado covalentemente aos átomos da rede cristalina. A parte $-OH$ do grupo pode ser retirada para a adição de outra funcionalidade, aumentando ainda mais as possibilidades de interação do novo nanotubo formado.

4.2.1. Procedimento experimental de funcionalização dos nanotubos de carbono com grupos oxigenados

Experimentalmente, o processo de funcionalização para adição de grupos oxigenados envolve a adição de ácidos, formando um banho ácido em que serão inseridos os nanotubos (geralmente uma solução de ácido sulfúrico – H_2SO_4 – e ácido nítrico – HNO_3) [33,37].

Durante o banho ácido, a solução contendo nanotubos de carbono é colocada em equipamento de ultrassom, que promove a agitação da solução da solução em alta intensidade, podendo estar sujeita a temperatura. O ultrassom auxilia o ataque ácido aos pontos de maior reatividade, rompendo as ligações entre os carbonos e dando acesso as moléculas ácidas. Nos casos em que o ultrassom não é utilizado o ataque químico poderia levar a quebra do tubo por completo, e reduzir seu comprimento. Após o banho ácido, a solução é lavada com água destilada até o Ph neutro [39].

Esse processo garante a adsorção de grupos oxigenados à superfície do tubo, por exemplo, ésteres, carbonilas e hidroxilas. Normalmente o grupo em maior quantidade é o dos ácidos carboxílicos.

Um exemplo do nanotubo formado após o processo de funcionalização pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Processo de adsorção de grupos -COOH em nanotubos de carbono. (Adaptado de [40])

4.3. Propriedades dos Nanotubos de Carbono

4.3.1. Propriedades Eletrônicas

As dimensões nanométricas dos nanotubos de carbono, sua estrutura tubular e quiral alteram significativamente a banda de condução dos nanotubos de carbono [41].

Os índices (n,m) determinam o tipo de nanotubo formado e portanto, sua capacidade de condução. Os nanotubos do tipo *armchair* são condutores metálicos de alta capacidade. Para os outros nanotubos, a condição de condutor só é possível quando a diferença entre os índices (n,m) for divisível por 3 [42,43].

Na Figura 9 os índices que caracterizam nanotubos condutores (metálicos) são apresentados em azul. Para os índices em amarelo os nanotubos serão semicondutores.

Figura 9 – Índices (n,m) para nanotubos condutores e semicondutores. (Retirado de [43])

4.3.2. Propriedades Mecânicas

Os nanotubos de carbono são conhecidos por suas propriedades mecânicas. Eles estão entre os materiais mais rígidos e resistentes existentes na natureza [32,42].

As propriedades excepcionais dos nanotubos estão diretamente relacionadas com as ligações covalentes híbridas sp^2 entre os átomos de carbono da estrutura [25,32]. O baixo nível de defeitos encontrados na estrutura das folhas de grafeno também contribui positivamente para as propriedades dos nanotubos [32].

O módulo de Young é geralmente especulado de formas diferentes, e diversos autores chegam a resultados muito diferentes entre si. Segundo

Machado [32], o módulo de elasticidade depende do tamanho e da quiralidade estrutural dos nanotubos de carbono.

A tensão de ruptura dos nanotubos de paredes múltiplas reportada é de 63 GPa. A tração na ruptura atinge 1,2 GPa [42]. Esses valores são ainda maiores para os nanotubos de paredes simples, tornando-os mais resistentes do que o Kevlar e o aço.

Além disso, os CNT têm densidade abaixo de $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$, enquanto a densidade do aço é de, aproximadamente, $7,9 \text{ g.cm}^{-3}$, indicando que as propriedades por unidade de massa também são superiores às do aço [32,42].

4.3.3. Propriedades Térmicas

Assim como outros alótropos – estruturas diferentes para o mesmo tipo de átomo – de carbono, os nanotubos resistem a temperaturas muito elevadas. A condutividade térmica dos nanotubos é maior no sentido do seu eixo, e menor no sentido transversal. A condutividade térmica aumenta, também, com o aumento da temperatura, tornando os nanotubos excelentes condutores de calor [30,42]. Com relação à estabilidade térmica, os nanotubos de carbono resistem até 2800°C em atmosferas não oxidantes [42].

4.4. Efeito da Radiação Ionizante nos Nanotubos de Carbono

O principal efeito da radiação ionizante em nanotubos de carbono com uma ou mais paredes é a indução de defeitos em sua parede externa, podendo atingir as paredes internas, em caso de MWCNT, de acordo com a intensidade da dose aplicada.

Safibonab e colaboradores [44], em seus estudos, descrevem diversos efeitos induzidos por radiação gama em nanotubos de carbono. Os nanotubos podem sofrer cortes, e consequente diminuição de seu comprimento, devido a defeitos causados pela mudança ou extração de átomos de carbono da posição

correta na lateral do tubo. Segundo os estudos de Skakalova e colaboradores [45], o módulo de Young e a condutividade térmica dos MWCNT é aumentada após a exposição a raios gama.

Outros estudos apontam diminuição da distância entre paredes quando irradiados em ar, ou aumento desta distância e desordenamento da estrutura quando irradiados em epóxi cloropropano [46], melhorias na capacidade de adsorção de hidrogênio [47], aumento dos grupos funcionais ligado ao aumento de defeitos na parede externa [48] e ligação entre tubos, através de defeitos na parede, como demonstrado por Krasheninnikov e colaboradores, na Figura 10 [49].

Figura 10 – (a) Nanotubo de carbono com defeito na estrutura (V) e dupla ligação de átomo externo (A) (b) ligação entre tubos após irradiação de íons (c) estrutura interna após irradiação.

5. NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS

Nanocompósitos pertencem a uma classe de materiais híbridos que possuem pelo menos duas fases, dentre as quais um dos componentes possui dimensões entre 1 e 100 nm [50,51].

Nestes materiais, um dos componentes é chamado de matriz, está presente em maior quantidade e é o meio em que o componente nanométrico, a carga, está disperso [52].

Nanotubos de carbono têm ganhado espaço entre diversas pesquisas por apresentarem propriedades capazes de modificar profundamente matriz polimérica, por disporem de uma estrutura unidimensional, baixa densidade e elevada razão de aspecto [40].

A adição de cargas nanoparticuladas promove intensas mudanças na matriz, como aumento da capacidade mecânica, resistência a flama, propriedades de barreira, eletroeletrônicas, óticas, magnéticas e maior estabilidade térmica. Em contrapartida, o composto obtido não se alonga tal qual a matriz [51,52].

O tipo de carga, sua dispersão, quantidade, geometria, estrutura, área específica, orientação e tipo de incorporação e preparação influenciam fortemente nas propriedades do nanocompósito. Caso não haja dispersão suficiente, a carga pode se tornar um ponto de acúmulo de tensão, e facilitar o rompimento do material, por exemplo. Em alguns casos, as nanocargas podem ser quimicamente modificadas para que haja dispersão e interação com a matriz [52,53].

Quando se trata de avaliar os compostos obtidos, microscopias eletrônicas de transmissão e de força atômica são técnicas diretas, capazes de avaliar a dispersão por observação direta. Indiretamente, avaliações de propriedades mecânicas, de barreira, elétricas e a estabilidade térmica também podem fornecer uma ideia da dispersão no nanocompósito [53].

De Sales e colaboradores [54] produziram nanocompósitos de poliuretanas termoplásticas (TPU) com MWCNT em concentrações de 0,01% a 0,10%. O grupo constatou que não houve divergências significativas entre as temperaturas de Tg do nanocompósito e do polímero puro.

Ainda de acordo com o estudo realizado, a permeabilidade do nanocompósito foi reduzida de acordo com a concentração de MWCNT adicionada, assim como o coeficiente de difusão. Em contrapartida, há maior seletividade dos gases transportados pela matriz polimérica [54].

Makiyama e Araújo [55] desenvolveram um nanocompósito baseado em MWCNT e fluorelastômeros. O teor de nanotubos variou entre 0,5% e 3,0%. As propriedades mecânicas avaliadas apontaram excelente interação entre matriz e carga, garantindo ao composto aumento de até 25% resistência ao rasgamento, 70% na deformação por compressão e 46% de módulo de elasticidade a 100%. Os valores para torque mínimo e máximo também sofreram aumento relativo ao teor de MWCNT incorporados ao composto, sugerindo que houve redução da mobilidade da cadeia polimérica. Apenas a resistividade elétrica do composto não sofreu alterações em sua ordem de grandeza.

Wagner e colaboradores [56] incorporaram SWCNT ao silicone RVT em teores de 0,3%, 0,6% e 1%. Os pesquisadores concluíram que as propriedades conferidas ao elastômero são devido à elevada relação de aspecto e de baixa densidade dos aglomerados de nanotubos. Os autores ainda afirmam que nanotubos individuais bem dispersos e orientados deveriam proporcionar resultados ainda melhores.

Pham e colaboradores desenvolveram um nanocompósito a base de fluorelastômero e MWCNT. A partir de difrações de raio-X foi determinada a interação matriz-carga. O grupo também concluiu que a temperatura de degradação do nanocompósito aumenta na mesma proporção do teor de MWCNT. A dispersão dos nanotubos na matriz foi estudada com o auxílio de micrografias eletrônicas de varredura e de força magnética. De acordo com as micrografias foi possível observar a completa adesão dos nanotubos na matriz polimérica [57].

6. FLUIDOS SUPERCRITICOS

Fluidos supercríticos são caracterizados por apresentarem pressão e temperatura acima do ponto crítico. Nesse estado, o fluido tem apenas uma fase, sem distinção de líquidos e gases [58].

Outra definição aceitável para fluidos em estado crítico afirma que a matéria compressível ocupa o local em que está como um gás, e os líquidos ficam limitados ao fundo do reservatório [59].

É possível observar na Figura 11 um diagrama de fase, em que o quadrante superior direito representa a região em que o fluido está em seu estado supercrítico.

Figura 11 – Diagrama de fase temperatura X pressão (Adaptado de [60])

De acordo com o diagrama de fase, a linha que determina a pressão de vapor, também determina a coexistência das fases líquida-gasosa. Acima do ponto crítico de pressão e temperatura (P_c , T_c), a distinção entre as fases desaparece, fazendo com que o fluido atinja seu estado supercrítico [60].

A Figura 12 representa a coexistência das fases até o ponto em que o gás atinge o estado supercrítico.

Figura 12 – Mudança de estado físico decorrente do aumento de temperatura até o estado supercrítico (SCF – Super critic fluid)

Neste estado, os fluidos se tornam excelentes solventes, pois sua densidade é reduzida a apenas 30% do fluido normal. Com esta redução, o fluido é capaz de se tornar solvente, e ainda garantir alta difusividade, quando em contato com outros materiais. As propriedades solventes, como constante dielétrica (polaridade), podem, ainda, aumentar com a densidade do fluido e serem altamente influenciadas por mudanças na pressão. Com isso, é possível ajustar as condições do fluido, para uma aplicação final [61].

Por estarem em uma região onde não existem distinções entre as fases líquida e gasosa, algumas propriedades dos fluidos supercríticos podem ser semelhantes às aquelas que possuíam nas fases distintas. Um exemplo é que a viscosidade dos fluidos supercríticos é similar a dos gases, e o coeficiente de difusão fica situado entre os valores comuns às duas fases [60,61].

6.1. Dióxido de carbono supercrítico

O dióxido de carbono é um composto que pode atingir a condição supercrítica com relativa facilidade. As condições de criticalidade para o CO₂ são temperatura crítica, $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ e pressão crítica, $P_c = 73,8$ bar [61].

Além disso, mesmo em condições supercríticas, o dióxido de carbono não é tóxico, inflamável ou corrosivo, e pode ser removido facilmente dos produtos extraídos, assim como dos aparelhos utilizados na extração [60,61].

Diversas indústrias têm incluído o uso de CO₂ supercrítico em seus processos. Entre elas é possível destacar alimentícia, farmacêutica, química e plástica. Para esta última, diversas pesquisas demonstram que o processamento de polímeros pode ser afetado diretamente pela presença de CO₂ supercrítico, assim como a morfologia e algumas características do produto final, tais como viscosidade, temperatura de transição vítrea, tensão de superfície do fundido e taxa de cristalinidade [62].

6.2. Interação entre CO₂ supercrítico e polímeros

A solubilidade de polímeros em CO₂ supercrítico é baseada em suas ligações intermoleculares. Os pares de ligação solvente-solvente, solvente-polímero e polímero-polímero alteram significativamente as pressões e temperaturas necessárias para que as ligações ocorram [63]. Em elastômeros esses processos de transporte são desfavoráveis porque destroem a estrutura do material [64].

Sob esse ponto de vista, o CO₂ supercrítico é um solvente fraco para polímeros não polares de alta massa molar, e também para outros tipos de polímeros de alta massa molar. Há, porém, uma exceção a esse grupo. Os polímeros fluorados são altamente solúveis em meio ao CO₂ supercrítico, assim como alguns tipos de silicone [65,66].

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos para se determinar a causa dessa solubilidade. DeSimone, Guan e Elsbernd, atribuem esse fato a interações

muito específicas que podem ocorrer entre as partes amorfas dos fluoropolímeros e as moléculas de CO₂ [65].

Cooper [63] sugere que a aglomeração preferencial existente entre os átomos de carbono, provenientes do gás, ao redor do átomo de flúor, acabariam por proteger a ligação C-H de interagir com o solvente. Mas para isso, existiria interação do grupo fluorado com o fluido, afetando, assim, a estrutura da cadeia polimérica.

Em relação aos elastômeros fluorados utilizados durante a extração de petróleo, ocorre uma mudança de pressão do CO₂, que não consegue se difundir rápido o suficiente para fora da matriz da vedação. Esse evento é chamado de descompressão explosiva [64].

A cinética de difusão de CO₂ supercrítico em materiais poliméricos depende da razão entre a velocidade de difusão para a mobilidade das cadeias poliméricas. Testes realizados com dióxido de carbono supercrítico mostraram que a temperatura de transição vítrea de polímeros diminui com o aumento da pressão que influencia também as propriedades da vedação elastomérica [64].

7. PROCESSOS DE ADSORÇÃO

O termo sorção pode ser utilizado para descrever dois fenômenos que ocorrem simultaneamente: a adsorção e a absorção.

No fenômeno de absorção uma substância, chamada de adsorvato, é agregada pelo volume de outra, chamada de adsorvente. Geralmente as substâncias estão em estados físicos diferentes [67].

Em se tratando de adsorção, a molécula que será agregada, o adsorvato, não será incorporada por todo o volume, apenas pela superfície do adsorvente. A quantidade total de moléculas adsorvidas envolve fatores como a pressão e a temperatura do ambiente [67].

Como descrito por Dantas [68], as moléculas adsorvidas são atraídas pelas forças existentes na zona interfacial, e o processo está ligado a temperatura, pressão e naturezas dos produtos envolvidos.

As moléculas podem ser adsorvidas em defeitos dos cristais, microcanais na estrutura, e podem formar uma camada única (monocamada) ou várias camadas sobrepostas (multicamadas). Para tal demanda-se tempo, temperatura e pressão.

O carvão mineral é um grande adsorvente, assim como a sílica gel, pois são altamente porosos e, portanto, adsorventes de grande área superficial, proporcional à quantidade de gás que será adsorvida [69].

O processo de adsorção pode ser químico ou físico, dependendo do tipo de interação que ocorre entre adsorvente e adsorvato.

Em adsorções físicas, ou fisissorções, as interações são mais fracas, baseadas em forças de van der Waals ou dipolo, com baixa temperatura e capacidade de serem reversíveis [69].

Em adsorções químicas, chamadas de quimissorções, as moléculas interagem com a superfície através de ligações mais fortes. Para que ocorra a

quimissorção é necessário que haja temperaturas altas, podendo ocorrer dissociação das moléculas, e pode ser irreversível [69].

Além disso, existem outras características que diferenciam os processos de adsorção física e química, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Principais diferenças entre os processos de adsorção química e física. (Adaptado de [70])

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção = 10 - 200 kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas	Somente monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

7.1. Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são utilizadas no estudo do adsorvente utilizado. Elas podem trazer informações quanto à área específica, estrutura porosa e outras informações. Os dados são obtidos em temperatura constante e em função da pressão do gás adsorvido ou dessorvido do adsorvente [70].

As isotermas são divididas em cinco tipos diferentes propostos por Brunauer em 1938 [71]. Cada tipo de isoterma é dado em função do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (micro, meso e macroporo) e possui características únicas, como reportado na Figura 13.

Figura 13 – Isotermas de adsorção (quantidade de gás x pressão relativa – Retirado de [70])

O tipo I ocorre para sólidos microporosos, com diâmetros menos que 20 Å. A região vertical no início da curva se deve a facilidade de microporos adsorver gases. Após todos os microporos serem preenchidos, a adsorção diminui consideravelmente [70,72].

A isoterma do tipo II é característica de sólidos não porosos. De acordo com a curva apresentada, todos os sítios disponíveis são rapidamente preenchidos, e logo após ocorre à diminuição da taxa de adsorção. No final da curva, ocorre o início de uma nova camada de gás [70,72].

As isotermas III e V são caracterizadas por adsorvatos que interagem entre si com maior afinidade do que com o adsorvente, e não caracterizam a estrutura porosa do sólido. São chamadas por Balbuenat e Gubbins de “sólidos fracos” [72].

Os poros presentes nos sólidos estudados na isoterma de tipo IV são relativamente grandes, chamados de mesoporos (20-500 Å) e macroporos (> 500 Å). Neste caso, a dessorção pode ocorrer de forma diferente da adsorção devido às forças de atração do interior dos poros. Ocorre então o fenômeno de histerese em que a dessorção forma uma isoterma diferente da gerada na adsorção [70].

7.2. Adsorção de Gases em Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbono são materiais que possuem grande área superficial, o que lhes confere grande capacidade de adsorver outras moléculas.

A adsorção pode ocorrer por dentro e por fora das paredes, elevando a superfície de contato, além dos espaços entre nanotubos, como apresentado na Figura 14. É possível distinguir quatro diferentes sítios de adsorção: r, na face interna no tubo; d na face externa; i, da região intersticial e g, dos sulcos formados entre os tubos [73].

Rahimi e colaboradores [73] citam em sua pesquisa, através de dados encontrados em literatura, que nanotubos de carbono podem ser mais adsorventes que o carvão ativado, e com adsorção seletiva de dióxido de carbono em relação a outros gases.

Além da vasta área superficial, outras características são visadas na adsorção por nanotubos de carbono, tais como pouca massa, estrutura bem definida, catálise, e fácil reprodutibilidade, além da capacidade de adsorção por feixes nanotubos [74,75].

Figura 14 – (a) Regiões de acúmulo de moléculas na rede de nanotubos de carbono, (b) Nanotubos de carbono com moléculas de gás adsorvidas. (Adaptado de [73])

Meyyappan e colaboradores verificaram que a adsorção de CO_2 por nanotubos de carbono se dá pelo processo de fisissorção. Os resultados apresentados no trabalho indicam que a capacidade de adsorção dos SWCNT pode ser até duas vezes maior que o carvão ativado. Além disso, os autores afirmam que em SWCNT com mais de 1,47 nm de diâmetro, a adsorção começa nas ranhuras, onde dois nanotubos de carbono se encontram e só depois de encher o volume correspondente ele prossegue para outras regiões da superfície [75].

A adsorção de dióxido de carbono foi estudada em um compósito de SWCNT funcionalizados com flúor em matriz de polietilenoimina (PEI) por Barron, Crouse e Dillon [76]. O polímero interagiu com as paredes laterais dos nanotubos formando o nanocompósito com adsorção máxima de 9,2% de CO_2 por unidade de massa a 27°C.

A associação de nanopartículas metálicas à nanotubos de carbono para catálise de hidrogênio de olefinas em CO_2 [77] e para captura de CO_2 [78]

garantiram aumento da capacidade de adsorção das paredes externas dos tubos.

Jahanshahi e colaboradores [79] compararam a adsorção em carvão ativado e MWCNT. Comprovou-se que, também para nanotubos multiparedes, a adsorção é maior que a adsorção em carvão ativado. Os resultados foram associados ao maior volume de poros e fatores estruturais como leveza e a concavidade uniforme dos tubos. Tais características, portanto, foram mais influentes na adsorção do que a área específica da superfície.

7.3. Processos de Adsorção em Elastômeros e Polímeros

Para alguns elastômeros, a principal carga inorgânica utilizada é o negro de fumo, um composto de carbono amorfo. Em elastômeros fluorados, essas cargas conferem resistência mecânica e dureza ao composto, além de elevar a viscosidade e o módulo de elasticidade e reduzir o alongamento na ruptura.

Além disso, o negro de fumo é um excelente adsorvente. Sua capacidade de adsorção principalmente em relação a moléculas orgânicas é alta. Mas devido à cobertura polimérica sobre os grãos, parte dessa capacidade é perdida. Considerando-se que a carga adicionada ao elastômero seja adsorvente a capacidade de adsorção da matriz elastomérica irá aumentar. Esse fenômeno pode ser explicado se a partícula adicionada participar do processo de adsorção e não somente a cadeia polimérica [80].

Mas, esse modelo de interpretação sugerido por van Amerongen [81] e calculado segundo a equação proposta por De Candia e colaboradores [82], não permitem a avaliação do volume livre do material, que também pode servir como um estoque de gás adsorvido.

Maccone e colaboradores [80], em seu experimento, estudaram a adsorção em três copolímeros com formulações diferentes, mas quantidades iguais de cargas inorgânicas. De acordo com seus resultados, foi possível comprovar que não existe uma correlação simples entre matriz e carga ou que seja somente baseada na massa de carga adicionada. Através do experimento

a equipe também notou que a permeabilidade da matriz com cargas inorgânicas é sempre menor que a amostra sem carga.

Entretanto, existe a melhora da sorção no interior das cadeias do elastômero com a adição das partículas inorgânicas. Essa melhora é atribuída à superfície específica dos elastômeros, a adsorção das moléculas de gás da superfície por essas cargas, especialmente negro de fumo, e também pela formação de microvazios que se tornam reservatórios de gás. Em contrapartida as propriedades de transporte ficam abaixo do esperado com o aumento da dificuldade de passagem criada pelas partículas adicionadas [80,81].

8. PARTE EXPERIMENTAL

8.1. Matérias-primas

Os nanocompósitos estudados neste trabalho foram confeccionados a partir do composto de Viton F605C da Dupont®, um terpolímero com 70% de flúor composto a partir dos monômeros: hexafluoropropileno, fluoreto de vinilideno e tetrafluoroetileno e agentes de cura (bisfenol). O elastômero tem densidade específica de $1,90 \text{ g.cm}^{-3}$ e viscosidade Mooney 60 ML 1+10 a 121°C [250°F] e aparência branca leitosa (Figura 15).

Figura 15 – Viton F605C (Dupont®) puro.

Os nanotubos de carbono utilizados foram gentilmente cedidos pelos Departamentos de Química e Física da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG. Os nanotubos foram disponibilizados em quatro diferentes tipos:

1. Nanotubos de carbono, 0% de funcionalização, produzidos pelo Departamento de Física da Universidade, com diâmetro externo de 8-25 nm e comprimento do tubo de 5-30 μm . Os nanotubos foram

obtidos pelo método de deposição química da fase de vapor, CVD, com pureza maior que 93% (C₀).

2. Nanotubos de carbono, 0% de funcionalização, adquiridos da empresa chinesa Times Nano, cedidos pelo Departamento de Química, com diâmetro externo menor que 8 nm e comprimento de tubos entre 10 e 30 µm. A pureza é maior que 95%, produzidos por CVD (L₀).

- 2.1 Nanotubos de carbono funcionalizados de fábrica com 4,5% de grupos oxigenados (principalmente –COOH), produzidos por CVD (L₄₅).

- 2.2 Nanotubos de carbono funcionalizados pelos colaboradores da UFMG com 7,5% de grupos oxigenados (principalmente –COOH), produzidos por CVD (L₇₅).

As denominações dos nanotubos foram dadas em função do comprimento. Os nanotubos produzidos na UFMG em média são mais curtos (C), enquanto os nanotubos importados são mais longos (L).

A formulação base utilizada para a produção dos nanocompósitos estudados contém 100 phr do elastômero Viton F605C, 3 phr de óxido de magnésio, 6 phr de hidróxido de cálcio e 30 phr de negro de fumo 990 e utilizados sem preparo anterior.

A esta formulação base foram adicionadas duas concentrações diferentes de cada nanotubo. As quantidades foram de 0,25 phr e 1 phr. Desta forma, para apresentação dos resultados obtidos neste trabalho, as amostras serão nomeadas de acordo com a variação dos nanotubos, como descrito na Tabela 4.

O processo de funcionalização dos nanotubos de carbono foi desenvolvido pelo grupo da UFMG pela patente “Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso”, que será descrito no item 8.2 deste capítulo [39].

Em observação a olho nu, todas as amostras apresentam os mesmos aspectos como cor preta (proveniente do negro de fumo e em menor escala dos MWCNT), aspecto pouco rugoso e opaco, irregularidades algumas irregularidades na superfície e espessura de aproximadamente 5 mm.

Tabela 4 – Composição e denominação das amostras utilizadas

Nome da Amostra	Nanotubos de Carbono			
	Tamanho	Funcionalização	Quantidade (phr)	Definição visual (cor)
B	-	-	-	Preta
C ₀ 0,25	Curto	0%	0,25	Verde
L ₀ 0,25	Longo	0%	0,25	Azul
L ₄₅ 0,25	Longo	4,5%	0,25	Rosa
L ₇₅ 0,25	Longo	7,5%	0,25	Laranja
C ₀ 1	Curto	0%	1	Verde
L ₀ 1	Longo	0%	1	Azul
L ₄₅ 1	Longo	4,5%	1	Rosa
L ₇₅ 1	Longo	7,5%	1	Laranja

Figura 16 – Manta de borracha após processamento em cilindro. Em detalhe pequenas irregularidades na superfície.

8.2. Processo de Funcionalização dos Nanotubos de Carbono

O processo desenvolvido pela Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, para funcionalização de nanotubos de carbono utiliza meios ácidos, aquecimento, agitação mecânica e o auxílio de ultrassom para a incorporação de grupos oxigenados às paredes externas dos nanotubos de carbono multiparedes.

O processo se inicia com a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (3:1 em volume). A esta solução adiciona-se os nanotubos que serão funcionalizados. O sistema é mantido em banho de ultrassom com aquecimento de 40 e 80°C (ideal: 65 a 75°C) e agitação mecânica entre 200 e 2000 RPM. Este processo é mantido por um tempo de 5 min a 4 h (ideal: 5 e 40 min).

A seguir os MWCNT são filtrados e lavados com cadinho de vidro sinterizado de porosidade entre 1 e 40 μm (ideal: porosidade 4, 16 – 40 μm) com água destilada até pH neutro com agitação manual.

Após a lavagem até pH neutro os nanotubos serão secados em estufa entre 80 e 120°C por um tempo entre 4 e 12 h (ideal: 100°C por 8 h). Não há variação de funcionalização para variações de ultrassom, mas sua falta compromete o processo.

Os graus de funcionalização obtidos foram avaliados através da perda de massa na TG do material após o processo, com $5,0 \pm 0,5$ mg de nanotubos de carbono, em equipamento Q5000 (TA Instruments) com atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 5°C/min até 800 °C, pertencente a Universidade Federal de Minas Gerais. A avaliação do grau de funcionalização dos nanotubos de carbono foi feita a partir da perda de massa entre 120 e 400 °C.

8.3. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em um misturador de cilindro aberto (Copê), com dois rolos e capacidade para 40 kg, segundo norma ASTM D-3182 [83], em temperatura entre 50°C e 60°C devido ao atrito.

Em seguida, as misturas foram vulcanizadas em prensa hidráulica da marca HIDRAUL-MAQ com pressão de 5 MPa e molde de placas perfeitamente lisas e preparados conforme norma ASTM D-3182 [83], por cinco minutos a 195°C. As temperaturas de vulcanização e ausência de cristais foram confirmadas pela análise de DSC, conforme curvas apresentadas na Figura 17.

Figura 17 – Curvas de calorimetria diferencial exploratória das amostras B (preta), L₀ (azul) e L₇₅ (laranja) para determinação da temperatura de vulcanização das amostras.

Os filmes prensados possuem superfície lisa e sem rugosidades no centro, com bordas levemente irregulares ligadas ao processo de prensagem, macias e de boa consistência, como observado na Figura 18.

Os filmes termopresados foram irradiados no Irradiador Multipropósito de Cobalto-60, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações, CTR, IPEN-CNEN/SP. O material foi submetido a doses de 5, 10 e 20 kGy, com taxa de dose de 5 kGy/h, no intuito de observar os efeitos positivos e negativos na cadeia polimérica, para então ser avaliada sua eficácia para que o objetivo deste trabalho fosse alcançado. A partir dos filmes irradiados e não irradiados foram preparados corpos de prova para ensaios mecânicos e de DMA e amostras para difração de raios-x, DSC e microscopias a serem caracterizadas.

Figura 18 – Aspecto físico do nanocompósito após prensagem. Em detalhe, irregularidades da borda.

8.4. Caracterizações – Nanotubos de Carbono

8.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As micrografias dos nanotubos de carbono realizadas por transmissão foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI, Tecnai - G2-20, localizado no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Os nanotubos foram imersos em álcool etílico, dispersos por ultrassom por 5 minutos e colocados em grade metálica específica para o equipamento.

8.4.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As microscopias eletrônicas de varredura das amostras de nanotubos de carbono foram realizadas em microscópio com canhão de emissão por efeito de campo da marca FEI, modelo Quanta 200 – FEG, localizado no Centro de

Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Os nanotubos foram imersos em álcool etílico, dispersos por ultrassom por 5 minutos e colocados em grade metálica específica para o equipamento.

8.4.3. Difração de raios-X

Os difratogramas referentes a cada tipo de nanotubo de carbono foram obtidos em difratômetro Rigaku Denki Co. Ltd. Modelo Multiflex, do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) IPEN-CNEN/SP, com os nanotubos de carbono puros, colocados em suporte específico para o equipamento. A varredura foi de $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 50^\circ$ (em que a intensidade das fases é dada em função do ângulo de difração, 2θ). Os espectros foram normalizados no intervalo de 0 a 1.

8.4.4. Análise Termogravimétrica

Os nanotubos de carbono foram submetidos a ensaios de caracterização térmica a partir de análise de termogravimetria em aparelho Q5000 (TA Instruments), com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ até, com variação de temperatura de 25°C a 900°C , sob atmosfera de ar sintético para avaliação do grau de funcionalização obtido de fábrica ou após processo de funcionalização. A determinação do grau de funcionalização foi feita através da diferença de massa entre 120°C e 400°C , de acordo com processo padrão do laboratório responsável.

8.5. Caracterizações – Nanocompósitos

8.5.1. Ensaio mecânicos

Os ensaios mecânicos, para avaliação de tração e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15%, das amostras de todos os grupos de nanocompósitos foram realizados em um texturômetro TA-XT da

marca Stable Micro System, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) IPEN/CNEN-SP. A carga aplicada foi de 50 kN e velocidade de 500 mm/min. Para a realização dos ensaios os filmes obtidos pelo processo de termoprensagem foram cortados em retângulos de 8 cm x 1 cm, com espessura média de 0,4 mm, repetidos 5 vezes. Os valores de tensão e alongamento foram obtidos no momento da ruptura de acordo com a norma ASTM D 412 [84].

8.5.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (SEM-FEG)

As microscopias eletrônicas de varredura das amostras nanocompósitos de todos os grupos estudados foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo da marca Jeol modelo JSM 6701F, localizado no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) IPEN/CNEN-SP. As amostras foram obtidas através dos filmes prensados e fixadas no suporte próprio ao equipamento, sem fratura, para que a tração dos fios não fosse fator de influência em sua distribuição e posicionamento.

8.5.3. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos dos quatro tipos estudados foram realizados em difratômetro Rigaku Denki Co. Ltd. Modelo Multiflex do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) IPEN/CNEN-SP. A varredura foi de $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 50^\circ$ (em que a intensidade das fases é dada em função do ângulo de difração, 2θ). Os espectros foram normalizados no intervalo de 0 a 1.

8.5.4. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em equipamento Mettler Toledo 822, com programa de aquecimento de -50°C a 50°C , em aquecimento único, com

taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio. A variação das temperaturas de transição vítrea foi calculada utilizando-se software específico ao equipamento e o ponto de início da curva (T_{onset}) foi utilizado para comparação entre as amostras.

8.5.5. Análise Mecânico-dinâmicas (DMA)

A análise de DMA é capaz de avaliar módulos de armazenamento (G') e perda (G'') que definem características de viscoelasticidade em função da variação de temperatura, a qual é submetida a amostra. O equipamento é composto de um forno dentro do qual estão situados os cabeçotes fixos e móveis (para rotação) e duas colunas capazes de tracionar ou comprimir a amostra.

Utilizando-se os dados obtidos na análise é possível determinar a temperatura de transição vítrea do material ($\tan \delta = G''/G'$), na qual o material passa de um estado vítreo (duro) para um estado borrachoso (mole), com redução dos módulos G' e G'' , e de modo mais preciso em relação ao DSC. O equipamento utilizado para realização dos ensaios de DMA é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Equipamento de análise mecânica-dinâmica (DMA). Em detalhe suportes fixo (abaixo) e móvel (acima) para amostras.

Os ensaios foram realizados em equipamento HAAKE MARS da marca Thermo Scientific, com rampa de temperatura entre -40°C e 30°C e corpos de prova retangular, obtidos a partir dos filmes termoprensados, com dimensões de $5 \times 20 \times 1$ mm (largura x altura x espessura) em módulo de torção do equipamento.

Em análises dinâmico-mecânicas a temperatura de transição vítrea é determinada pelo encontro das tangentes da curva do módulo de armazenamento G' , de acordo com norma ASTM D7028 [85], como descrito na Figura 20.

Figura 20 – Definição de Tg por meio do gráfico de módulo de armazenamento. (Extraído de [85])

8.5.6. Ensaio de Dessorção de CO₂

As isotermas de adsorção/dessorção contêm informações sobre o comportamento dos nanocompósitos com adição de MWCNT quando submetidos a uma atmosfera carregada com CO₂ e sob a ação de temperatura e pressão. Para determinação desse comportamento, para cada um dos grupos de MWCNT estudados, as curvas foram avaliadas utilizando-se os seguintes parâmetros: a quantidade de gás adsorvido em 1 minuto (tempo comum) por peso de amostra de nanocompósito (g/g); velocidade de dessorção do dióxido de carbono das amostras; e aderência do modelo matemático criado a partir da equação simplificada do modelo clássico de Freundlich determinada usando-se a equação, descrita a seguir, com ajuste das curvas (1) de dessorção e do ensaio com $X^2 > 0,97$:

$$y = ax^b$$

As curvas foram obtidas por meio de equipamento próprio construído no Laboratório de Termodinâmica e Cinética Aplicada da Escola de Química (LATCA – EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), sob supervisão do Professor Doutor Krishnaswamy Rajagopal e execução da aluna Gabriella Costa Machado da Cruz. As Figuras 21 e 22 apresentam o pressurizador e o picnômetro de alta pressão utilizado nas medidas.

Figura 21 – Pressurizador Maximator ®.

Figura 22 – Picnômetro de alta pressão para gravimetria das medidas de adsorção e dessorção de CO₂.

9. CARACTERIZAÇÃO: NANOTUBOS DE CARBONO

9.1. Microscopia eletrônica de Transmissão (TEM)

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram utilizados como recebidos (não funcionalizados e funcionalizados com grupos oxigenados). Os diferentes tipos de nanotubos (C_0 , L_0 , L_{45} , L_{75}) são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Microscopias eletrônicas de transmissão dos nanotubos C_0 (verde), L_0 (azul), L_{45} (rosa), L_{75} (laranja).

Dado sua elevada razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro), os nanotubos de carbono dos grupos L_0 (azul), L_{45} (rosa), L_{75} (laranja) se apresentam em grandes novelos, enrolados e dobrados entre si. As forças de atração e a flexibilidade entre os tubos permite que o conjunto todo se torne um emaranhado. Essa característica torna difícil a incorporação dos nanotubos em outros materiais [86]. O grupo C_0 (verde), não apresentou tantos novelos, sendo possível ver fios mais soltos e únicos, sobrepostos.

Outro aspecto importante encontrado nas micrografias é a morfologia dos tubos. Os tubos do grupo C_0 (verde) são menos rugosos e melhor definidos, enquanto os grupos azul, rosa e laranja (L_0 , L_{45} , L_{75} respectivamente) apresentam leve rugosidade ao longo das paredes externas do tubo, característica esta que adquirem após o tratamento ácido.

Quando os nanotubos de carbono multicamadas são oxidados, as estruturas de grafite fundamentais e as formas tubulares são mantidas; no entanto, várias camadas de grafite são atacadas pelo o tratamento ácido, formando pequenas estruturas amorfas que se apresentam como rugosidades nas micrografias [87].

Isto pode ser observado de acordo com a Figura 24, micrografia do grupo L_{75} , com maior porcentagem de oxidação do tubo (7,5%). Em detalhe (preto) as paredes do tubo, paralelas, e partes disformes, apontando defeitos nas paredes externas.

É possível observar, também, a presença de partículas de catalisadores englobadas pelas paredes dos tubos, característica do processo de CVD, em destaque na Figura 25.

Figura 24 – Micrografia eletrônica de transmissão de defeitos estruturais causados pelo processo de funcionalização do grupo L₇₅.

Figura 25 – Micrografia eletrônica de transmissão de detalhe de nanopartícula de catalisador envolta pelo nanotubo de carbono L₇₅.

9.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (SEM-FEG)

As micrografias eletrônicas de varredura dos quatro tipos de nanotubos de carbono (C₀, L₀, L₄₅, L₇₅) podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 – Microscopias eletrônicas de varredura dos nanotubos C₀(verde), L₀ (azul), L₄₅ (rosa), L₇₅ (laranja).

As microscopias apresentam osovelos de nanotubos em maior escala e tornam possível a visualização de sua extensão, morfologia e enovelamento. A

partir da observação das micrografias apresentadas é possível perceber o grande enovelamento sofrido pelas amostras de nanotubos de carbono longo quando comparadas à amostra curta, a qual apresenta apenas um nanotubo isolado.

Isso pode ocorrer pela alta razão de aspecto (razão comprimento/diâmetro) que torna os fios muito compridos e finos, portanto mais fáceis de formar os emaranhados vistos nas micrografias dos grupos azul, rosa e laranja (L₀, L₄₅, L₇₅).

De acordo com as micrografias também é possível perceber que a superfície dos nanotubos longos e funcionalizados (L₄₅ - rosa, L₇₅ - laranja) tem aspecto mais áspero, se comparado à superfície dos grupos não funcionalizados (C₀ - verde, L₀ - azul), devido ao processo de funcionalização.

Assim como demonstrado pelas micrografias eletrônicas de transmissão (Figura 23), o ataque químico agride as paredes dos nanotubos, criando pequenos defeitos nas camadas externas, dando origem pequenas estruturas de carbono, amorfas e dispersas entre os tubos, conferindo-lhes a aspereza vista nas micrografias de varredura da Figura 26 [88].

9.3. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras C₀, L₀, L₄₅ e L₇₅ estão dispostos na Figura 27.

Foram observados picos de aproximadamente 26° e 45°. Esses picos são característicos dos nanotubos de carbono e podem ser atribuídos aos índices de Bragg (002) e (101), que indicam espaçamento de aproximadamente 34 nm entre as camadas de grafeno, como encontrado em literatura [88,89].

Existem, no entanto, pequenas diferenças de intensidade e largura dos picos. Para Malinikov e colaboradores [88], essas diferenças podem ser explicadas pelo processo de funcionalização e a ordenação das camadas de grafeno. Apesar disso, não há mudanças significativas, ou novos picos criados

após o processo de funcionalização, o que sugere que a estrutura cilíndrica concêntrica foi mantida.

Figura 27 – Difratomogramas obtidos para as amostras de nanotubos de carbono C₀, L₀, L₄₅ e L₇₅.

9.4. Análise Termogravimétrica

As curvas obtidas a partir dos ensaios de termogravimetria dos quatro tipos de MWCNT estudados estão dispostas na Figura 28. As análises foram feitas para determinar o grau de funcionalização das amostras após o processo de funcionalização (descrito no item 388.2 deste trabalho), calculando-se a diferença de massa entre as temperaturas de 120 °C e 400 °C.

Figura 28 – Análises de termogravimetria das amostras de nanotubos de carbono não funcionalizados (C₀, verde; L₀ azul) e funcionalizados (L₄₅, rosa; L₇₅, laranja).

Os grupos C₀ (verde) e L₀ (azul) mantêm a estabilidade até a temperatura de aproximadamente 400 °C, com massa em torno de 97%, indicando que não há grupos oxigenados adsorvidos a parede dos tubos. A perda de massa acentuada por oxidação ocorreu entre as temperaturas de 400 °C a 650 °C.

Os nanotubos curtos C₀ (verde) mostraram-se mais estáveis e capazes de suportar temperaturas maiores de degradação em relação aos três grupos de nanotubos longos, devido ao seu comprimento curto, concluindo a degradação da estrutura cilíndrica dos nanotubo [90] em torno de 650 °C, enquanto o grupo de MWNCT longos L₀ (azul) concluiu a degradação em aproximadamente 550 °C. Para os dois grupos a quantidade de resíduos de catalisadores do processo de CVD foi menor que 3%.

Os grupos oxigenados adsorvidos na parede dos MWCNT longos são estruturas instáveis e capazes de ser mensuradas a partir da perda brusca de

massa entre as temperaturas de 120 °C e 400 °C. Os grupos foram calculados em 4,5% (grupo L₄₅, rosa – variação de massa: 95,96% - 91,46%) e 7,5% (grupo L₇₅, laranja – variação de massa: 89,47% - 81,97%) em peso total da amostra utilizada no início do ensaio.

A degradação da estrutura cilíndrica e concêntrica dos nanotubos [90] se inicia em aproximadamente 450 °C, indicando que a estabilidade térmica destes grupos é ligeiramente superior em comparação aos grupos não funcionalizados. Em relação ao grupo de MWNCT longos e não funcionalizados (L₀, azul) o término da degradação dos tubos também foi ligeiramente superior, em torno de 575 °C para o grupo L₄₅ (rosa) e 625 °C para o grupo L₇₅ (laranja) [91]. Os resíduos de catalisadores do processo de CVD foram menores que 2%.

10. CARACATERIZAÇÃO: NANOCOMPÓSITOS

10.1. Efeitos Mecânicos da Incorporação de MWCNT ao Elastômero Fluorado

Pham e colaboradores estudaram a interação de MWCNT em matriz fluorada e demonstraram que a adição de nanotubos de carbono é capaz de elevar a tensão de ruptura do material. A adesão de nanotubos de carbono contribuiu para a dispersão da energia gerada pelo alongamento das amostras. De acordo com o estudo realizado os nanotubos de carbono suportaram parte da carga aplicada à matriz fluorada [57].

A dispersão dos nanotubos de carbono é um fator importante quando as propriedades do nanocompósitos são avaliadas. Pouca dispersão pode significar acúmulo de nanotubos em pontos específicos da amostra, gerando pontos de tensão, onde a amostra é mais fraca. Outro fator importante responsável por melhores propriedades do nanocompósito é a razão de aspecto de cada tubo. Quanto mais elevada for sua razão de aspecto, maior será a capacidade de transferência de carga da matriz para o tubo. [92]

Em nanocompósitos com matrizes elastoméricas, quando a carga está bem aderida a matriz existe maior probabilidade de as moléculas se rearranjarem, dissipando a energia acumulada tensão e aumentando a carga necessária para a ruptura [57].

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos contendo MWCNT dos quatro grupos estudados (C₀, L₀, L₄₅ e L₇₅) foram avaliadas de acordo com suas curvas de tensão x deformação, módulo a 100% e módulo elástico secante a 15 %. As amostras foram comparadas à amostra B, (preta) sem adição de MWCNT, distribuídas por tipo e quantidade de nanotubos incorporados.

As curvas tensão x deformação obtidas para nanocompósitos com adição de 0,25 phr de MWCNT estão representadas na Figura 29, enquanto os valores obtidos para tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% e

módulo secante a 15 % e seus respectivos desvios são apresentados na Tabela 5.

Figura 29 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 0,25 phr de MWCNT não funcionalizados (C₀, verde e L₀, azul) e funcionalizados (L₄₅, rosa e L₇₅, laranja).

Tabela 5 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 0,25 phr de MWCNT, das amostras não irradiadas

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B	9,2 ± 1,5	318 ± 7	4,6 ± 0,2	1,3 ± 0,08
C ₀ 0,25	9,0 ± 0,7	302 ± 13	4,7 ± 0,1	1,2 ± 0,08
L ₀ 0,25	8,9 ± 0,3	240 ± 5	5,6 ± 0,1	1,5 ± 0,2
L ₄₅ 0,25	8,9 ± 0,9	180 ± 22	6,3 ± 0,1	2,0 ± 0,2
L ₇₅ 0,25	9,2 ± 0,3	156 ± 2	6,7 ± 0,02	2,2 ± 0,2

A amostra C₀ 0,25 (verde) não apresentou mudanças significativas após a incorporação de MWCNT de comprimento curto. A alteração de alongamento não é indicativa de mudanças geradas pelos nanotubos, demonstrando que o comprimento reduzido e a quantidade relativamente pequena de cargas incorporadas não foram suficientes para induzir mudanças na matriz elastomérica. As curvas dos grupos C₀ (verde) e B (preta) se sobrepõem durante quase todo o ensaio, e não abrem margem para a ação dos nanotubos.

As amostras de nanocompósitos dos grupos de nanotubos longos (L₀, azul; L₄₅, rosa; L₇₅, laranja) apresentam reduções acentuadas de alongamento na ruptura, mas mantêm-se equivalentes com relação à tensão de ruptura. Isto pode ser relacionado ao processo de vulcanização da amostra como explicado a seguir.

Os elastômeros vulcanizados podem ser comparados a redes tridimensionais com nós (amarrações) em toda a sua extensão. Essas tensões se iniciam durante a processamento do elastômero e das cargas necessárias para formação do composto, ainda no cilindro de dois rolos, em que, por atrito, há aquecimento e início da vulcanização das cadeias (processo de produção da amostra, item 8.3 deste trabalho).

O composto (contendo negro de fumo e outras cargas) é submetido ao processo de vulcanização em que o nanocompósito é posto sob temperaturas elevadas (aproximadamente 195 °C) e pressão, liberando as cadeias de todas as pequenas tensões formadas durante o cisalhamento em cilindro de dois rolos.

Ao término do processo e resfriamento das amostras, as tensões retornam a rede tridimensional e os nós se formam ao redor dos nanotubos de carbono, ou seja, os nanotubos se tornam os nós que reticulam, por ligações fracas, as amostras. A superfície dos tubos afeta diretamente essas ligações: quanto maiores são os tubos, maior a área de superfície que será presa a matriz, afetando diretamente o alongamento das amostras estudadas.

Os MWCNT aderem as cadeias do elastômero fluorado pelas chamadas forças fracas ou de van der Waals. Essas forças são mais fracas que as ligações covalentes e não causam rompimentos bruscos nas amostras. Elas são capazes

de permitir o deslizamento das cadeias e tornar os MWCNT distribuidores de tensões por toda a rede do elastômero.

As amostras L₄₅ (rosa) e L₇₅ (laranja) apresentaram aumento de módulo a 100% e redução de alongamento na ruptura com relação às amostras B (preta) e L₀ (azul). Às paredes dos MWCNT estão incorporados grupos oxigenados, em especial ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), que podem provocar perda de mobilidade da cadeia fluorada, e também podem gerar interações de maior força com a matriz fluorada [93], em relação as observadas nas amostras de MWCNT não funcionalizados (grupos C₀ e L₀), que reduziram a capacidade de alongamento das cadeias elastoméricas.

O módulo elástico secante a 15% aumenta proporcionalmente em relação aos grupos de nanocompósitos com adição de MWCNT longos (L₀, azul; L₄₅, rosa; L₇₅, laranja), assim como o módulo a 100% e apresentam redução quando comparada a amostra de nanocompósitos contendo nanotubos curtos (C₀, verde) à amostra B (preta) sem adição de MWCNT. Novamente é possível relacionar os resultados obtidos a adesão e a dispersão das tensões acumuladas pelos nanotubos longos a rede tridimensional formada pelo elastômero fluorado.

As curvas tensão x deformação para nanocompósitos com 1 phr de MWCNT incorporados estão representadas na Figura 30, os valores de tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo elástico secante a 15% e seus desvios na Tabela 6.

De acordo com as curvas de tensão x deformação, a adição de 1 phr de MWCNT pode-se notar o aumento da tensão de ruptura em relação as análogas contendo 0,25 phr de carga adicionada à matriz.

Em todas as amostras estudadas (MWCNT longos e curtos) houve redução do alongamento na ruptura. Para as amostras de nanocompósitos com adição de MWCNT longos (L₀, azul; L₄₅, rosa; L₇₅, laranja) houve redução de alongamento proporcional ao aumento da funcionalização dos tubos. Uma das explicações mais prováveis para isso é a formação de nós ao redor dos MWCNT durante o processo de vulcanização, e a criação da rede tridimensional criada.

Figura 30 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e L_0 , azul) e funcionalizados (L_{45} , rosa e L_{75} , laranja).

Tabela 6 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras não irradiadas

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B	$9,2 \pm 1,5$	318 ± 7	$4,6 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,08$
C_0 1	$10,3 \pm 0,4$	265 ± 14	$6,1 \pm 0,15$	$1,9 \pm 0,6$
L_0 1	$10,5 \pm 0,4$	293 ± 2	$6,0 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$
L_{45} 1	$8,0 \pm 0,3$	195 ± 2	$6,4 \pm 0,2$	$1,95 \pm 0,04$
L_{75} 1	$8,1 \pm 0,2$	176 ± 3	$6,0 \pm 0,04$	$1,98 \pm 0,2$

Os nanotubos de carbono têm a capacidade de dispersar as tensões entre as cadeias da rede por estarem englobados pelos nós por forças intermoleculares fracas. Essas forças se tornam mais fortes de acordo com a quantidade de grupos oxigenados presentes nas amostras, de forma a reduzir o alongamento e a tensão na ruptura quando comparados a amostra sem adição de MWCNT (B, preta).

O aumento de tensão de ruptura sofrido pela amostra C₀ 1 (verde) em relação as amostras C₀ 0,25 (verde) e B (preta) pode ser relacionado ao aumento da quantidade de carga adicionada ao elastômero (de 0,25 phr para 1 phr), indicando que o comprimento dos MWCNT não é um fator limitante na produção de nanocompósitos com matriz FKM. Houve aumento significativo para os módulos a 100% e secante a 15% em relação a quantidade de 0,25 phr, demonstrando assim a maior inteiração dos nanotubos curtos com a rede elastomérica tridimensional.

As amostras de nanocompósitos dos quatro grupos estudados (C₀, verde; L₀, azul; L₄₅, rosa; L₇₅, laranja) apresentaram aumento do módulo secante a 15% quando comparadas a amostra B (preta), proporcionais a funcionalização dos tubos, mas não apresentaram distinção quanto ao comprimento. Isto está provavelmente ligado a aderência dos MWCNT à matriz fluorada por forças de van der Waals e podem ser fortalecidas pelos grupos laterais (–COOH) ligados as paredes laterais dos tubos.

Os módulos a 100% das amostras dos quatro grupos de nanocompósitos estudados (C₀, L₀, L₄₅, L₇₅, verde, azul, rosa e laranja respectivamente) são superiores aos apresentados pela amostra B (preta), mas quando comparados a suas análogas contendo 0,25 phr de MWCNT dos quatro respectivos grupos apenas as amostras não funcionalizadas apresentaram aumento significativo. A amostra L₄₅ 1 manteve-se praticamente estável, enquanto a amostra L₇₅ 1 sofreu acentuada redução 0,7 MPa.

10.2. Efeitos Mecânicos da Radiação Ionizante nos Nanocompósitos

As amostras dos quatro grupos de nanocompósitos foram submetidas a radiação gama após o processo de vulcanização para que pudessem ser avaliadas. A irradiação das amostras dos quatro grupos de nanotubos de carbono foi realizada em ar atmosférico.

Um dos efeitos possíveis decorrentes desse tipo de irradiação é a oxidação do polímero. Outros dois efeitos possíveis da irradiação em polímeros são decorrentes da degradação das cadeias do polímero: a cisão e a reticulação do material. Os dois efeitos ocorrem simultaneamente e a predominância de um deles depende da química do polímero, da dose aplicada, da taxa de dose, entre outros fatores.

Segundo Banik e colaboradores [94], em seu estudo sobre irradiação de elastômeros fluorados por fonte de elétrons, as reações de degradação do elastômero em presença de radiação ocorrem linearmente com a diminuição das ligações C-F. Após a irradiação, ocorre aumento dos grupos carbonila (devido à oxidação) e das duplas ligações. A concentração de carbonila aumenta de acordo com a dose de irradiação acima de 50 kGy. Até este ponto, apenas pequenas mudanças ocorrem.

Banik e colaboradores [94] ainda explicam que os fluorelastômeros possuem hidrogênios instáveis na unidade de vinilideno, que se separam por radiação e participam da desidrofluoração e, conseqüente, formação das ligações duplas. As ligações duplas podem ser quebradas pela proximidade de um radical livre e participarem da reação formando ligações cruzadas e desta forma contribuir para as reações de reticulação do polímero. Caso as cadeias sofram impedimento estérico, devido ao tamanho dos grupos fluorados, o resultado pode ser uma nova cisão das cadeias do elastômero [94]. É importante ressaltar que os efeitos da radiação ionizante não são homogêneos por todo o polímero, pois dependem de fatores como espessura, atmosfera, energia, entre outros.

As amostras B, sem adição de MWCNT, foram comparadas quanto a sua dose de irradiação, para avaliação dos efeitos da radiação ionizante na matriz

fluorada estudada. As curvas tensão x deformação estão dispostas na Figura 31, enquanto os valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% estão na Tabela 7.

Figura 31 – Curvas tensão x deformação das amostras B sem adição de MWCNT nas doses de 5 kGy (roxa), 10 kGy (vermelha) e 20 kGy (amarela) em relação a amostra não irradiada (preta).

Tabela 7 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras sem adição de MWCNT, das amostras irradiadas a 0, 5, 10 e 20 kGy

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B 0 kGy	9,2 ± 1,5	318 ± 7	4,6 ± 0,2	1,4 ± 0,08
B 5 kGy	8,2 ± 0,5	173 ± 3	6,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1
B 10 kGy	6,4 ± 1,4	135 ± 31	5,4 ± 0,5	1,8 ± 0,2
B 20 kGy	9,0 ± 1,0	169 ± 19	7,1 ± 0,1	2,2 ± 0,3

Os dados obtidos para as amostras de 5 (pontilhada) e 10 kGy (ponto tracejada) indicam um aumento das reações de cisão das cadeias do elastômero fluorado, relativa a dose de irradiação, demonstrada pela queda dos valores de tensão e alongamento na ruptura. Para a dose de 10 kGy (ponto tracejada) o fenômeno é mais intenso, revelando que o elastômero é pouco resistente a radiação ionizante.

A dose de 20 kGy (tracejada), para os valores de tensão na ruptura, mantém-se praticamente estável em relação a amostra não irradiada, mas quando comparados os valores de alongamento na ruptura a perda é de quase 50%. Isso pode indicar que, apesar da cisão de cadeias, o fenômeno de reticulação é ocorre em maior quantidade.

O elastômero fluorado vulcanizado forma uma rede tridimensional, em que moléculas são muito extensas. A tensão de ruptura do elastômero e seu alongamento dependem, então, da quantidade e tamanho dessas moléculas que resistem ao esforço. Quando este elastômero é submetido a radiação ionizante, o número das moléculas aumenta e seu tamanho médio diminui, em função da irradiação e da oxidação, haja vista irradiação em ar atmosférico.

Mas, essas cadeias podem se unir novamente, criando pontos de reticulação ao longo da malha. Esses pontos reticulados podem fazer o elastômero suportar altas tensões, mas não conseguem se alongar da mesma forma que antes, rompendo-se com variações menores de tamanho.

As mesmas tendências se repetem para os módulos a 100% e a 15%. O elastômero irradiado a 20 kGy (tracejada) se tornou mais resistente as tensões aplicadas no início do ensaio comparado com todas as outras amostras, irradiadas ou não, mas rompe-se com apenas metade do comprimento anterior a irradiação, indicando o comportamento típico de um material frágil, em comparação a amostra não irradiada (contínua), que se comporta como um material dúctil.

As tendências de redução de módulos a 100% e a 15% também se confirmam para as doses de 5 (pontilhada) e 10 kGy (ponto tracejada), com redução do módulo proporcional a dose de radiação aplicada e aumento em

relação a amostra não irradiada (contínua), demonstrando que as amostras irradiadas se tornaram mais frágeis em relação a amostra não irradiada.

O comportamento dos nanocompósitos com adição de MWNCT curtos, longos e funcionalizados (C₀, L₀, L₄₅, L₇₅, verde, azul, rosa e laranja respectivamente) após exposição à radiação ionizante foi estudado, resultado das diferentes interações existentes entre as matrizes fluoradas irradiadas e os MWCNT irradiados.

Em função das propriedades mecânicas apresentadas, as amostras com adição de 1 phr de MWCNT foram escolhidas para a continuação deste estudo. As amostras de nanocompósitos foram comparadas segundo ao grupo de MWCNTs e a dose de irradiação em relação às análogas não irradiadas. As curvas obtidas para a tensão de ruptura e alongamento na ruptura estão dispostas nas Figuras 32, 33 e 34. Os valores e desvios relativos a cada amostra para as propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% estão localizados nas Tabelas 8, 9 e 10.

Figura 32 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) irradiados a 5 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.

Tabela 8 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 5 kGy

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B 5 kGy	$8,2 \pm 0,5$	173 ± 3	$6,2 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$
C_0 1	$9,5 \pm 0,9$	214 ± 30	$6,5 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,2$
L_0 1	$9,6 \pm 0,6$	248 ± 27	$6,2 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,2$
L_{45} 1	$10,5 \pm 0,4$	175 ± 17	$7,5 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,1$
L_{75} 1	$11,0 \pm 0,7$	174 ± 8	$8,4 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,3$

Figura 33 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) irradiados a 10 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.

Tabela 9 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 10 kGy

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B 10 kGy	$6,4 \pm 1,4$	135 ± 31	$5,4 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$
C_0 1	$9,5 \pm 2,3$	160 ± 11	$7,7 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$
L_0 1	$10,5 \pm 0,8$	220 ± 30	$6,6 \pm 0,6$	$2,3 \pm 0,1$
L_{45} 1	$7,4 \pm 1,4$	218 ± 33	$5,0 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,3$
L_{75} 1	$8,8 \pm 0,6$	129 ± 18	$7,1 \pm 0,5$	$2,0 \pm 0,3$

Figura 34 – Curvas tensão x deformação das amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) irradiados a 20 kGy em relação a amostra B (preta) na mesma dose.

Tabela 10 – Valores de tensão e alongamento na ruptura, módulo a 100% e módulo secante a 15% das amostras com 1 phr de MWCNT, das amostras irradiadas a 20 kGy

Amostra	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo a 100% (MPa)	Módulo Secante a 15% (MPa)
B 20 kGy	$9,0 \pm 1,0$	169 ± 19	$7,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$
C_0 1	$7,5 \pm 0,7$	197 ± 19	$5,6 \pm 0,6$	$1,95 \pm 0,2$
L_0 1	$10,0 \pm 0,3$	247 ± 19	$6,7 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,3$
L_{45} 1	$9,5 \pm 0,5$	219 ± 4	$6,6 \pm 0,6$	$2,2 \pm 0,04$
L_{75} 1	$6,5 \pm 0,9$	116 ± 7	$6,0 \pm 0,02$	$1,8 \pm 0,2$

A dose de 5 kGy apresenta aumento de aproximadamente 15% da tensão e alongamento na ruptura para as amostras contendo MWCNT não funcionalizados (amostras C₀ 1, verde; L₀ 1, azul) em relação a amostra B (preta) na mesma dose; em relação as amostras não irradiadas a redução foi de 8%. Os módulos mantiveram-se equivalentes, demonstrando que a amostra não enrijeceu durante o processo de irradiação. Este é um indicativo de que o efeito predominante da radiação nestas amostras foi a cisão de cadeias, que não foi impedida pelos nanotubos de carbono não funcionalizados.

Os nanocompósitos obtidos a partir da adição de MWCNT funcionalizados oxigenados ao fluorelastômero (grupos L₄₅, rosa; L₇₅, laranja) se tornaram mais frágeis após a irradiação, pois, apesar de apresentarem acréscimos em torno de 30% em relação a amostra B (preta) irradiada a 5 kGy para tensão na ruptura, não houve variação expressiva em relação ao alongamento das amostras. As amostras se tornaram mais rígidas em relação aos grupos não funcionalizados (amostras C₀ 1, verde; L₀ 1, azul) e a amostra B (preta) na mesma dose, fato que é evidenciado pelos módulos a 100% e a 15%.

Uma das prováveis explicações para este comportamento das amostras é a ação dos MWCNT como agentes reticulantes. Eles neutralizam os efeitos da radiação, interagindo por ligações covalentes com as pontas dos tubos, ou nos defeitos formados nas paredes dos tubos irradiados, ou até mesmo com os grupos oxigenados. Quanto maior for a adesão existente entre os tubos e a matriz, menor o estiramento.

A dose de 10 kGy apresentou aumentos expressivos de tensão na ruptura para todas as amostras, e amostras mais rígidas em relação aos módulos a 100% e secante a 15%, com exceção da amostra L₄₅ 1. A redução do alongamento na ruptura da amostra L₇₅ 1 indica certo grau de reticulação e rigidez da amostra, confirmados por seus módulos. É provável que haja, também, boa adesão dos MWCNT, devido ao baixo alongamento apresentado.

Os grupos não funcionalizados (amostras C₀ 1, verde; L₀ 1, azul) obtiveram elevado aumento de tensão em relação a amostra B (preta) irradiada, e a amostra contendo nanotubos longos (L₀ 1, azul) manteve-se estável em

relação a sua análoga não irradiada, comportamento que pode ser atribuído ao tamanho dos MWCNT incorporados a amostra e aos nós formados ao seu redor.

Quando comparadas a amostra B (preta) irradiada a 20 kGy, as amostras L₀ 1 (azul) e L₄₅ 1 (rosa) tiveram um leve aumento de tensão de ruptura, menos de 10%, e aumentos mais expressivos no alongamento da ruptura. A amostra L₇₅ 1 mostrou-se a mais reticulada e rígida sob a mesma dose de irradiação, com redução acentuada de todas as propriedades avaliadas. Isto pode estar ligado aos grupos funcionais ligados na parede dos MWCNT, gerando impedimento estérico, e também as ligações covalentes que podem ocorrer em defeitos formados após a irradiação dos tubos.

É possível avaliar os efeitos da irradiação em cada amostra em relação a cada dose de irradiação. A amostra contendo 1 phr de nanotubos curtos (C₀ 1, verde) apresentou pouca variação nas doses de 5 e 10 kGy em relação a mesma não irradiada. O maior efeito da radiação ionizante pode ser visto na dose de 20 kGy, em que a amostra apresenta algum grau de reticulação, com redução da tensão de ruptura e módulos a 100% e secante a 15%, mas aumento do alongamento na ruptura em relação a amostra irradiada com 10 kGy.

A amostra L₀ 1 (azul) mostrou-se estável em todas as irradiações, com variações inferiores a 10% para tensão de ruptura, e 15% para os módulos a 100% e a 15%. Esta estabilidade é, provavelmente, efeito da adesão das moléculas aos MWCNT, semelhante ao ocorrido em reações de reticulação.

A amostra L₄₅ 1 apresentou inconstância de resultados em relação a todas as doses de irradiação quando comparadas entre si. Esses efeitos devem ser estudados posteriormente, para determinação de possíveis causas desses fenômenos.

Quando comparadas as amostras L₇₅ 1 irradiadas a 5, 10 e 20 kGy, é possível notar que a cadeia do elastômero reticulada agregada a MWCNT com alto grau de funcionalização tornou a amostra extremamente reticulada, evidenciado pelas perdas em valores de tensão e alongamento na ruptura e módulos a 100% e secante a 15%.

10.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (SEM-FEG)

Na Figura 35 são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das amostras de nanocompósitos com adição de nanotubos dos grupos C₀ – verde, L₀ – azul, L₄₅ – rosa, L₇₅ – laranja.

De acordo com as micrografias apresentadas os nanotubos não funcionalizados e funcionalizados tiveram dispersão entre razoável e boa na matriz elastomérica, o que pode ser relacionado com o processo de cisalhamento sofrido na produção dos nanocompósitos em cilindro de dois rolos (copê), como será explanado a seguir.

Mas, é possível observar que a dispersão dos diferentes grupos de MWCNT nos nanocompósitos não é homogênea. Os nanocompósitos desenvolvidos a partir de MWCNT do grupo C₀ (verde) se mostraram mais dispersos, com menor número de nanotubos aglomerados em relação aos outros grupos (L₀ – azul, L₄₅ - rosa, L₇₅ - laranja) [95].

Os grupos de nanocompósitos L₀ (azul), L₄₅ (rosa) apresentaram nanotubos mais agrupados em relação ao grupo C₀ (verde). Os nanotubos são indicados por pequenos pontos brancos espalhados nas micrografias, que caracterizam pontas soltas provenientes do processo de preparação da amostra.

A amostra L₇₅ (laranja) não apresenta ponta de MWCNT soltas, e todos os nanotubos estão totalmente recobertos com o fluorelastômero. Esse fato corrobora com os resultados mecânicos encontrados, demonstrando que esses MWCNT tiveram a melhor adesão entre os nanocompósitos estudados. Esta é condição que se espera para que os nanotubos de carbono possam ser considerados como bons reforços para a matriz fluorada.

Durante o desenvolvimento do nanocompósito as forças de atração que existem nos grupos oxigenados (MWCNT funcionalizados) auxiliam na dispersão e adesão dos tubos a matriz, pois alteram a condição dos MWCNT de hidrofóbicos para hidrofílicos [57,95].

Figura 35 – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo dos nanocompósitos contendo 1phr dos nanotubos dos grupos C₀(verde), L₀ (azul), L₄₅ (rosa), L₇₅ (laranja).

10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo Após Processo de Irradiação (SEM-FEG)

Na Figura 36 estão dispostas as micrografias eletrônicas de varredura por emissão de campo das amostras de nanocompósitos com adição de nanotubos

dos grupos C₀ – verde, L₀ – azul, L₄₅ – rosa, L₇₅ – laranja e irradiadas após a vulcanização.

Figura 36 – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo dos nanocompósitos contendo 1phr dos nanotubos dos grupos C₀(verde), L₀ (azul), L₄₅ (rosa), L₇₅ (laranja) irradiados a 20 kGy. Em detalhe, MWCNT do grupo C₀(verde).

As amostras utilizadas para a obtenção das micrografias foram preparadas em conjuntos com as apresentadas anteriormente (Figura 35) e, portanto, apresentam grandes semelhanças antes e após a irradiação.

É possível notar que a dispersão dos MWCNT foi razoável, mas não homogênea, apresentando alguns aglomerados, e também grupos soltos em todos os grupos estudados. Esta dispersão só foi possível pelo processo de obtenção dos nanocompósitos (item 8.3) em cilindro copê aberto de dois rolos, que proporciona o cisalhamento e separação dos nanotubos, que tendem a ficar agrupados devido à grande força de atração existente entre os tubos.

Para o grupo C_0 (verde), há poucas pontas soltas e poucos nanotubos visíveis, ressaltadas pelo detalhe da Figura 36. Os grupos de MWCNT longos (L_0 , azul; L_{45} , rosa; L_{75} , laranja) apresentaram aglomerados de MWCNT, não se dispersando por completo na matriz.

Novamente o grupo L_{75} (laranja) não apresenta ponta de MWCNT soltas, e os tubos se mostram rugosos em micrografias de varredura com menor magnificação se relacionadas as microscopias de transmissão, caracterizando recobrimento por cadeias de fluorelastômeros e poucas pontas soltas.

Não existem pontos específicos de ação da radiação ionizante que tenham causado degradação superficial da matriz fluorada, ou defeitos suficientemente grandes nas paredes dos MWCNT para que sejam registrados na magnificação obtida.

10.5. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de nanocompósitos contendo os nanotubos dos tipos C_0 (verde), L_0 (azul), L_{45} (rosa) e L_{75} (laranja) com 0,25 phr são descritos na Figura 37 e com 1 phr na Figura 38.

Figura 37 – Padrões de difração de raios-X dos nanocompósitos com 0,25 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) em relação a amostra B (Preta).

As diversas bandas apresentadas nos padrões de difração de raios-X estão ligadas a uma a um dos três monômeros que compõe a cadeia polimérica, e também a fase cristalina ou amorfa desse monômero. É importante notar que a alteração de quantidade de MWCNT incorporadas ao nanocompósito não produziu alterações significativas aos padrões.

De acordo com os padrões de difração de raios-X é possível notar dois picos sobrepostos entre $2\theta = 15^\circ$ e $2\theta = 20^\circ$, dos cristais de PVDF que constituem o terpolímero base da cadeia do elastômero. Essa característica cristalina da cadeia de PVDF e normalmente está associada a fase α . Em casos em que o monômero de VF_2 não está ligado a outros monômeros, a intensidade dos picos é maior, devido a cristalinidade da cadeia. Em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ há outro pico associado a cristalinidade do VF_2 [96,97].

Figura 38 – Padrões de difração de raios-X dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja em relação a amostra B (Preta).

Existem ainda bandas referentes à associação dos monômeros VF₂, HFP e TFE em fase cristalina, também presente na estrutura da cadeia polimérica e picos que não aparecem no padrão apresentado devido à copolimerização e ordenação das cadeias do elastômero [96].

Os padrões de difração de raios-X também indicam que os MWCNT tiveram boa dispersão na matriz polimérica, visto que os picos referentes ao nanotubos estão ausentes nos padrões de difração de raios-X referentes aos nanocompósitos [57].

A banda localizada entre aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$ permanece inalterada, sem ser afetada pelo pico de $2\theta = 26^\circ$ dos MWCNT. Uma possível explicação para este fenômeno é a semelhança de composição entre os MWCNT (carbono estruturado) e o negro de fumo (carbono amorfo). Pham e

colaboradores retrataram o mesmo fenômeno e quantidades até 6 phr de nanotubos de carbono [57].

10.6. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os elastômeros utilizados como base para os nanocompósitos estudados neste trabalho são compostos por quatro diferentes componentes: viton F605C (elastômero fluorado), óxido de magnésio, hidróxido de cálcio e negro de fumo. A aderência destes componentes dentro do composto final, em especial o negro de fumo, pode alterar a Tg do material.

As curvas de calorimetria diferencial exploratória obtidas para os grupos de nanocompósitos contendo 1 phr de MWCNT, C₀ (verde), L₀ (azul), L₄₅ (rosa) e L₇₅ (laranja), podem ser observadas na Figura 39.

Figura 39 – Curvas de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C₀, verde e F₀, azul) e funcionalizados (C₄₅, rosa e C₇₅, laranja em relação a amostra B (Preta). Em detalhe, região da Tg.

A T_g (temperatura de transição vítrea) representa a temperatura – ou faixa de temperatura – em que as propriedades físicas do material mudam de um estado vítreo, duro, para um estado macio e borrachoso. Os elastômeros são utilizados acima desta temperatura, quando se tornam elásticos.

As temperaturas de transição vítreas dos nanocompósitos foram diretamente afetadas pelo tipo de MWCNT incorporado à amostra. A T_g aumentou em todos os grupos observados, indicando que a adição de nanotubos exigiu maior quantidade de energia do sistema para as moléculas adquirirem mobilidade.

O grupo em que se pode notar maior adesão dos MWNCT a matriz é o grupo azul (L_0), corroborando com os resultados obtidos para tensão e alongamento na ruptura. Quando comparados aos MWCNT curtos (C_0 , verde), é possível concluir acerca da ação reticulante dos nanotubos: quanto maiores os tubos, maior a região de adesão da matriz ao nanotubos e consequentemente maior a energia necessária para mobilizar o conjunto. Para os grupos de MWCNT funcionalizados (L_{45} , rosa e L_{75} , laranja) a T_g é inversamente proporcional ao grau de funcionalidade, indicando que os grupos funcionalizados não interferem na mobilidade das cadeias elastoméricas.

O perfil apresentado pelas curvas de calorimetria diferencial exploratória dos grupos de nanocompósitos contendo 1 phr de MWCNT, C_0 (verde), L_0 (azul), L_{45} (rosa) e L_{75} (laranja) e irradiados na dose de 10 kGy podem ser observadas nas Figura 40. Em detalhe, podem ser observadas as regiões em que ocorrem as transições vítreas dos nanocompósitos. As temperaturas obtidas para cada grupo, em cada dose de irradiação, estão dispostas na Tabela 11.

Figura 40 – Perfil apresentado pelas curvas de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) e irradiados a 10 kGy em relação a amostra B (Preta) na mesma dose. Em detalhe, região de transição vítrea dos materiais.

Tabela 11 – Temperatura de transição vítrea (T_{onset} , temperatura de início do evento) obtidas por análises de DSC dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT (C_0 , verde; F_0 , azul; C_{45} , rosa; C_{75} , laranja) não irradiados e irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta) na mesma condição.

Nome da amostra	T_{onset} (°C)			
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy
B	- 7,2	- 5,2	- 3,6	- 4,0
C_0 1	- 5,4	- 6,8	- 2,5	- 5,4
L_0 1	- 3,5	- 3,6	- 3,7	- 4,4
L_{45} 1	- 5,4	- 6,6	- 4,2	- 3,5
L_{75} 1	- 6,2	- 6,9	- 6,3	- 4,5

As temperaturas de transição vítrea obtidas por meio da análise de DSC possuem diferenças muito pequenas para uma análise confiável e precisa, fornecendo apenas noções de acontecimentos, que podem ou não serem confirmados pelas análises de DMA (item 10.7).

As amostras B (pretas) apresentaram um fenômeno diferenciado após a irradiação das amostras. De acordo com os resultados obtidos por curvas de tensão x deformação, as amostras de 5 e 10 kGy apresentaram cisão de cadeias e, portanto, deveriam apresentar queda da temperatura de transição vítrea. Observou-se, no entanto, um aumento relativo à dose de irradiação.

É plausível aceitar que a radiação ionizante rompeu preferencialmente as moléculas que estavam mais tensionadas, após a vulcanização. Essas cadeias estão, em parte, contidas em regiões de maior ordenamento da parte amorfa do polímero. Após a quebra, parte desta cadeia se liberta da tensão e retorna a sua estabilidade, e necessitam, então, de maiores quantidades de energia para se moverem.

A amostra L₀ 1 (azul) apresentou relativa estabilidade em todas as doses de radiação estudadas, até 20 kGy, indicando que os MWCNT aderidos a amostra agiram como reticulantes contra os efeitos de cisão de cadeias e oxidação, haja vista irradiação em ar atmosférico. O grupo C₀ (verde) apresentou comportamento inesperado com aumento de T_g acentuado na dose de 10 kGy, quando comparadas todas as doses de irradiação, indicando ação dos MWCNT, assim como apresentado em suas curvas tensão x deformação.

O grupo L₇₅ (laranja) mostrou-se estável até a dose de 20 kGy, em que o aumento de temperatura indica reticulação da amostra, tal qual apresentado em suas propriedades mecânicas. A amostra L₄₅ 1(rosa) obteve aumento da T_g proporcional a dose de irradiação. Essa proporção não foi observada em seus resultados mecânicos e requer outros estudos para ser compreendida.

10.7. Análise Dinâmico-mecânicas (DMA)

As análises dinâmico-dinâmicas podem fornecer informações sobre os módulos de armazenamento e perda, ou seja, sobre as características viscoelásticas do material ao longo de uma faixa de temperatura. Por meio do estudo da curva apresentada pelo módulo de armazenamento é possível determinar a T_g , temperatura de transição vítrea de um material, de modo mais preciso em relação a técnica de DSC.

As curvas obtidas pelos módulos de armazenamento (G') e $\tan \delta$ para os nanocompósitos dos grupos L_0 (azul) e L_{75} (laranja) em relação a amostra B (preta) estão dispostas na Figura 41.

Figura 41 – Módulos de armazenamento e $\tan \delta$ dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) em relação a amostra B (Preta).

Os módulos G' e G'' são chamados de módulo de armazenamento e perda por sua capacidade de armazenar e dissipar a energia do material, respectivamente. Também podem ser definidos como módulos elástico e

viscoelástico, em que a amostra retorna ou não ao seu estado inicial após cessado o esforço. Essas propriedades diminuem após a transição vítrea do material.

As temperaturas de transição vítrea são de $-11,3^{\circ}\text{C}$, $-11,2^{\circ}\text{C}$ e $-10,4^{\circ}\text{C}$ para as amostras B (preta), L₀ 1 (azul) e L₇₅ 1 (laranja), respectivamente. Apesar de estarem próximas, a amostra do grupo L₇₅ (laranja) necessita de maior quantidade de energia para dar mobilidade às suas moléculas. As amostras B (preta) e L₀ 1 (azul) não apresentaram variação significativa dos valores de T_g.

As curvas de módulo de armazenamento (G') e $\tan \delta$ para os nanocompósitos dos grupos L₀ (azul) e L₇₅ (laranja) em relação a amostra B (preta) e irradiados nas doses de 5, 10 e 20 kGy são apresentados na Tabela 12.

As temperaturas de transição vítrea foram medidas pelas tangentes da curva de G' (Figura 20). As curvas obtidas pelas análises de DMA estão explicitas na Figura 42.

Tabela 12 – Temperatura de transição vítrea (T_{onset}, temperatura de início do evento) obtidas por análises de DMA dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT (C₀, verde; F₀, azul; C₄₅, rosa; C₇₅, laranja) não irradiados e irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta) na mesma condição.

Nome da amostra	T _{onset} (°C)			
	0 kGy	5 kGy	10 kGy	20 kGy
B	- 11,3	-11,1	–	-10,0
L ₀ 1	- 11,2	-11,1	-11,3	- 11,6
L ₇₅ 1	-10,4	- 9,7	- 11,8	- 12,1

Figura 42 – Curvas de módulo de armazenamento e $\tan \delta$ dos nanocompósitos com 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C_0 , verde e F_0 , azul) e funcionalizados (C_{45} , rosa e C_{75} , laranja) irradiados a 5, 10 e 20 kGy em relação a amostra B (Preta).

A adição de cargas aos nanocompósitos provocou mudanças de T_g em diferentes doses avaliadas para o grupo de nanotubos de carbono longos e funcionalizados L₇₅ (laranja). Para a dose de 5 kGy, enquanto nas análises de DSC, há pouca redução da T_g em relação a amostra B (preta) não irradiada e irradiada a 5 kGy, as análises de DMA apresentaram diferença de aproximadamente 1,5°C nas duas condições. Para as doses de 20 kGy o resultado foi oposto, pois a radiação destruiu as inteirações formadas ao longo do processo de produção da amostra. Essa diminuição da T_g mostra uma diminuição de rigidez estrutural e diverge das propriedades mecânicas que mostraram diminuição da tensão de ruptura e alongamento (reticulação da amostra).

O grupo L₀ (azul) manteve-se estável em todas as doses de irradiação, e também em relação a amostra B (preta), mas diferentemente do encontrado por DSC, não há redução significativa da T_g do material. É possível observar a mesma estabilidade nas propriedades mecânicas obtidas entre as doses de irradiação amostra.

A amostra B apresentou estabilidade para a dose de 5 kGy e aumento da T_g na dose de 20 kGy, relativo a reticulação das amostras, contrariando os resultados de DSC, porém coerentes com o observado nas curvas tensão x deformação.

10.8. Ensaio de Dessorção de CO₂

A adição de cargas minerais de diferentes aspectos visando melhorias de propriedades de barreira em compostos elastoméricos tem se tornado uma área de grande interesse de estudo. Os nanotubos de carbono são considerados promissores neste campo por sua estrutura única, elevada área superficial, estabilidade térmica, química e mecânica, excelente módulo de Young e baixa massa específica [98].

Para elastômeros e polímeros semicristalinos o tamanho, a forma e o grau de cristalinidade também podem interferir na difusão de moléculas de gás

através das cadeias. Em geral, os cristais são a parte considerada impermeável da cadeia polimérica, resultando em difusão somente na fase amorfa [99]. Para elastômeros como os fluorados sem fase cristalina, considera-se que a matriz tenha excelente capacidade de difusão.

Policicchio e colaboradores, em seu estudo, demonstraram que os nanotubos de carbono – em seu estado natural, purificado ou oxidado – têm excelente afinidade para adsorver moléculas de CO₂. A capacidade de adsorção em porcentagem de massa (g/g) pode chegar a ser dez vezes maior do que outros gases como N₂ (nitrogênio) ou CH₄ (metano). Os pesquisadores atribuem essa afinidade ao forte momento quadrupolar gerado pela molécula de CO₂ [100].

Os valores de adsorção à 1 minuto e velocidade de dessorção de dióxido de carbono dos nanocompósitos contendo 1 phr de MWCNT dos grupos C₀ (verde), L₀ (azul) não funcionalizados e L₄₅ (rosa) e L₇₅ (laranja) funcionalizados estão descritos na

Tabela 13, enquanto as curvas de dessorção para as mesmas amostras estão dispostos na Figura 43. Os modelos para as curvas de dessorção podem ser observados na mesma figura.

Tabela 13 – Valores de adsorção à 1 minuto e velocidade de dessorção para amostras de nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C₀ – curto e L₀ – longo) e funcionalizados (L₄₅ e L₇₅, ambos longos) em relação a amostra B (sem adição de MWCNT)

Amostra	Adsorção a 1 min (g)	Velocidade de Dessorção (g/min)
B (preta)	0,0667	7×10^{-4}
C ₀ 1 (verde)	0,0753	4×10^{-4}
L ₀ 1 (azul)	0,0892	6×10^{-4}
L ₄₅ 1 (rosa)	0,0714	6×10^{-4}
L ₇₅ 1 (laranja)	0,0564	3×10^{-4}

Figura 43 – Curvas de desorção de CO₂ dos nanocompósitos com adição de 1 phr de MWCNT não funcionalizados (C₀, verde e L₀, azul) e funcionalizados (L₄₅, rosa e L₇₅, laranja) em relação a amostra B (preta). Em detalhe sobreposição entre as curvas obtidas pela análise e pela modelagem.

A amostra B (preta) apresenta uma curva menos íngreme nos primeiros 30 minutos de ensaio, indicando que 20% de gás ainda permanecem no interior da amostra, podendo causar deterioração. Relativamente, a amostra apresenta a maior velocidade de desorção em relação as demais, indicando que é passível de explosão quando exposta a descompressão de dióxido de carbono.

A adição de nanotubos de carbono a matriz de elastômero fluorado causou redução da velocidade de liberação de gás em todos os grupos de nanotubos estudados, indicando que possivelmente os nanotubos criaram caminhos alternativos para a passagem dos gases na matriz. Assim como explanado no item 7.2 deste trabalho, nanotubos de carbono possuem três

regiões para adsorção de gases em geral: a parte interna dos tubos, as paredes externas e a região intersticial de cada tubo.

Em princípio todos os nanocompósitos possuem as três regiões de armazenamento de gás, mas as reduções de adsorção nas amostras funcionalizadas indicam que os tubos perderam a área externa e intersticial por ação dos grupos oxigenados. Dentre os grupos oxigenados, há diminuição da velocidade de dessorção, indicando que os grupos funcionalizados também são capazes de interagir com o gás adsorvido.

A amostra L₀ 1 (azul) liberou o gás de forma mais lenta em relação à amostra B (preta). A dessorção observada nesta amostra é quase completa, o que pode resultar em menores danos à matriz, por contato com o CO₂ supercrítico. O grupo de MWCNT longos (L₀, azul) foi capaz de adsorver maior quantidade de dióxido de carbono, em relação a todos os outros grupos e a amostra B (preta).

É válido notar que após os primeiros 15 minutos todas as amostras apresentam liberação de CO₂ quase linear e após 60 minutos os grupos de nanocompósitos apresentaram liberação lenta e esporádica em comparação a primeira metade do tempo. Apesar disso, no tempo de 60 minutos apenas as amostras dos grupos L₀ (azul) e L₇₅ (laranja) atingiram a liberação de mais de 90% do gás adsorvido. A amostra B (preta) liberou o gás de forma mais rápida que os grupos de nanocompósitos, terminando sua liberação em aproximadamente 75 minutos, mas permanece com mais de 10% do gás adsorvido em sua estrutura, o que poderá gerar um futuro comprometimento da matriz.

A liberação de dióxido de carbono, de acordo com as curvas de dessorção, foi melhor controlada no grupo L₇₅ em relação ao grupo L₄₅, nos primeiros 30 minutos avaliados. Além disso, o grupo L₇₅ (laranja) dessorveu uma quantidade maior de gás em relação ao grupo L₄₅ (rosa), chegando praticamente a liberação total.

A modelagem feita para as curvas seguiu a equação de Freundlich (equação 1), resultando em curvas muito semelhantes para as todas as amostras

de nanocompósitos analisadas. É possível observar no detalhe da Figura 43, que existe um bom ajuste entre as curvas obtidas pelo ensaio realizado e as curvas da modelagem feita ($X^2 > 0,97$).

Essa proximidade garante a validade dos dados obtidos, e a capacidade de previsão do comportamento das amostras em outros tempos não determinados no ensaio. O modelo de Freundlich também permite inferir sobre a capacidade de dessorção das amostras. A amostra L₀ 1 (azul) é a amostra com maior liberação de gás, chegando mais próxima da liberação total. As amostras dos grupos L₄₅ 1 e L₇₅ 1 apresentaram curvas muito próximas, em alguns pontos sobrepostas, após os primeiros 30 minutos.

11. CONCLUSÕES

Acerca dos MWCNT é possível concluir:

A observação das micrografias eletrônicas de varredura (SEM) ressalta o alto grau de enovelamento dos nanotubos longos devido à sua elevada razão de aspecto. As microscopias eletrônicas de transmissão (TEM) destacaram os defeitos provenientes do processo de funcionalização.

A estrutura cilíndrica e circuncêntrica dos MWCNT curtos e longos, funcionalizados ou não, foi confirmada por meio de difrações de raios-X, mesmo após o processo de funcionalização, indicando que a ação dos ácidos sulfúrico e nítrico foi apenas superficial, nas paredes externas.

As análises de termogravimetria confirmaram o grau de funcionalidade das amostras L₄₅ (rosa) e L₇₅ (laranja) e a ausência de grupos funcionalizados nas amostras C₀ (verde) e L₀ (azul) e também a estabilidade térmica dos MWNCT em atmosfera oxidante.

Acerca dos nanocompósitos com adição de 0,25 e 1 phr de MWCNT é possível concluir:

A adição de MWCNT à matriz fluorada resultou em diferentes propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Em geral, as amostras com 0,25 phr não apresentaram aumento de tensão de ruptura, mas o acréscimo de módulo secante a 15% foi proporcional ao comprimento e funcionalização dos tubos.

As amostras com 1 phr de MWCNT apresentaram incrementos dos módulos a 100% e secante a 15% para todos os grupos estudados. As amostras foram superiores em tensão na ruptura, mas quando comparados os alongamentos, todas se mostraram inferiores, evidenciando adesão dos tubos a matriz.

Após irradiação da borracha sem adição de MWCNT (amostra B, preta) foi possível notar certo grau de reticulação a 20 kGy, mas cisão das cadeias evidenciada pela diminuição da tensão e alongamento na ruptura.

Os nanocompósitos, após irradiação, apresentaram comportamentos diversos, respectivos a cada tipo de nanotubo e a dose de irradiação, mas todas, sem exceção, apresentaram aumento de módulos a 100% e secante a 15% em relação a amostra B não irradiada (preta tracejada) indicando que há adesão dos MWCNT à matriz fluorada.

Observando-se as microscopias eletrônicas de varredura por emissão de campo (SEM-FEG) foi possível notar certo agrupamento do MWCNT longos funcionalizados e não funcionalizados, confirmando a dificuldade de dispersão em função da sua elevada razão de aspecto. Os MWCNT curtos se mostraram mais dispersos no nanocompósito. A irradiação não provocou mudanças superficiais nas micrografias obtidas. Os difratogramas de raios-X confirmaram as bandas relativas aos monômeros do elastômero, mas a elevada quantidade de negro de fumo inviabilizou a observação dos picos dos MWCNT.

As análises de DSC e DMA demonstraram que amostra B (preta) sofreu aumento da temperatura de transição vítrea após ser irradiada a 5 kGy e redução a 20 kGy, em discordância com os resultados mecânicos da amostra. A amostra L₀ 1 (azul) manteve-se estável para as duas análises, mas o aumento observado por DSC não se confirmou por DMA. Existe grande discordância dos resultados quanto a amostra L₇₅ 1 (laranja).

A amostra L₀ 1 (azul) se destacou nos ensaios de dessorção de CO₂, por ser a amostra que dessorveu maior quantidade de gás, seguida da amostra L₇₅ 1 (laranja). A velocidade de dessorção foi reduzida após a adição de MWCNT, indicando que todas as amostras são menos suscetíveis a descompressão explosiva do dióxido de carbono.

Referências Bibliográficas

1. CNNE. Borrachas Fluorcarbônicas. **CNNE**. Disponível em: <http://www.cenne.com.br/wp-content/uploads/2012/09/BORRACHAS_FLUORCARBONICAS.pdf>. Acesso em: 30 Junho 2012.
2. FAULKNER, R. W. et al. **Multiwall Carbon Nanotube Reinforcement of HNBR and FKM**. 176th Technical Meeting of the Rubber Division of the American Chemical Society. Pittsburgh, PA: [s.n.]. 2009. p. 922-961.
3. TOUR, J. et al. **Elastomers Reinforced with Carbon Nanotubes**. US20070259994 A1, 2007.
4. TOURNUT, C. New copolymers of vinylidene fluoride. **Macromolecular Symposia**, v. 82, n. 1, p. 99-109, Maio 1994. ISSN 10.1002/masy.19940820112.
5. AMEDURI, B.; BOUTEVIN, B. Update on fluoroelastomers: from perfluoroelastomers to fluorosilicones and fluorophosphazenes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 221-229, Fevereiro 2005. ISSN 10.1016/j.jfluchem.2004.11.016.
6. AMÉDURI, B.; BOUTEVIN, B.; KOSTOV, G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 26, n. 1, p. 105-187, Fevereiro 2001. ISSN 10.1016/S0079-6700(00)00044-7.
7. MOORE, A. L. **Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook**. Norwich, NY, U.S.A: William Andrew, Inc, 2006. 373 p. ISBN 978-0-8155-1517-3.

8. FORSYTHE, J. S.; HILL, D. J. T. The Radiation Chemistry of Fluoropolymers. **Progress in Polymer Science**, v. 25, n. 1, p. 101-136, Fevereiro 2000. ISSN 10.1016/S0079-6700(00)00008-3.
9. LOGOTHETIS, A. L. Chemistry of Fluorocarbon Estomers. **Progress in Polymer Science**, 14, 1989. 251-296.
10. WEI, J.; JACOB, S.; QIU, J. Graphene oxide-integrated high-temperature durable fluoroelastomer for petroleum oil sealing. **Composites Science and Technology**, v. 92, p. 126-133, Fevereiro 2014. ISSN 0.1016/j.compscitech.2013.12.010.
11. MAITI, M.; BHOWMICK, A. K. New fluoroelastomer nanocomposites from synthetic montmorillonite. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 1–9, Janeiro 2008. ISSN 10.1016/j.compscitech.2007.05.042.
12. KHAJEHPOUR, M. et al. Tuning the curing behavior of fluoroelastomer (FKM) by incorporation of nitrogen doped graphene nanoribbons (CNx-GNRs). **Polymer**, v. 55, n. 24, p. 6293–6302, Novembro 2014. ISSN 10.1016/j.polymer.2014.10.008.
13. LEE, S. H. et al. Accelerated wear test of FKM elastomer for life prediction of seals. **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, p. 993–1000, Dezembro 2012. ISSN Accelerated wear test of FKM elastomer for life prediction of seals.
14. GAWLINSKI, M. Friction and wear of elastomer seals. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 7, n. 4, p. 57-67, 2007. ISSN doi:10.1016/S1644-9665(12)60225-8.
15. ZEN, H. A. **Desenvolvimento de elastômeros fluorados multifuncionais baseados em nanocompósitos**. São Paulo: [s.n.], 2015. 151 p. Tese de Doutorado.

16. MELLO, C. C. D.; COSTA, M. F. D. **Quimiomecânica de fluoroelastômero envelhecido em ar e sob compressão**. Painei PEMM 2012. Rio de Janeiro, RJ: [s.n.]. 2012. p. 1-2.
17. DA SILVA, M. E. **Avaliação do efeito do 1,3 bis (citraconimidometil) benzeno em fluoelastômeros**. Itatiba, SP: [s.n.], 2008. 92 p. Dissertação de Mestrado.
18. MELLO, V. S. E. **Estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel e suas influências na deterioração dos elastômeros aplicados no sistema de injeção dos motores diesel**. [S.l.]: [s.n.], 2013. 102 p. Dissertação de Mestrado.
19. GEOVEDI, C. et al. **Effects of Electron Beam Irradiation on Fluoroelastomer Properties**. INAC. Santos,SP: [s.n.]. 2005.
20. SCAGLIUSI, S. R. **Recuperação/reciclagem de compostos de borrachas butílica e halobutílica por meio de radiação ionizante**. São Paulo: [s.n.], 2013. Tese de Doutorado.
21. DUPONT. Dupont Viton Acid Resistant Bisphenol Cured VTR-9307 Fluoroelastomer, Outubro 2014. Disponível em: <<http://www.european-rubber-journal.com/wp-content/uploads/2014/12/DuPont%E2%84%A2-Viton%C2%AE-Acid-Resistant-Bisphenol-cured-VTR-9307-Fluoroelastomer.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2016. Artigo Técnico.
22. WILEY-VCH. **Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes**. [S.l.]: Wiley-VCH, v. 1, 2016. 1880 p. ISBN 978-3-527-68595-0.
23. DROBNY, J. G. **Technology of Fluoropolymers**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2000.

24. ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013. ISSN <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>.
25. IJIMA, S. Helical Microtubes of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, Novembro 1991. ISSN doi:10.1038/354056a0.
26. IJIMA, S.; AJAYAN, P. M.; ICHIHASHI, T. Growth Model for Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, 69, 1992. 3100-3103.
27. IJIMA, S. Growth of Carbon Nanotubes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 19, n. 1-2, p. 172-180, Abril 1993. ISSN doi:10.1016/0921-5107(93)90184-O.
28. IJIMA, S. et al. Structural flexibility of carbon nanotubes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, p. 2089-2092, 1996. ISSN <http://dx.doi.org/10.1063/1.470966>.
29. THE Nobel Prize in Physics 2010. **NobelPrize.org**, 2010. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 2015.
30. LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de Cobalto**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2007. ISBN 0521262/CA. Dissertação de Mestrado.
31. VIDU, R. et al. Nanostructures: a platform for brain repair and argumentation. **Frontiers System Neuroscience**, v. 91, n. 8, p. 1-24, Junho 2014. ISSN 10.3389/fnsys.2014.00091.
32. MACHADO, F. M. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na Remocção de Corantes Sintéticos de**

Soluções Aquosas: um Estudo Experimental e Teórico. Porto Alegre: [s.n.], 2012. Tese de Doutorado.

33. OSORIO, A. G. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono e sua Utilização como Reforço em Matriz de Hidroxipatita.** Porto Alegre: [s.n.], 2008. Acesso em: ago. 2015. Dissertação de Mestrado.
34. MUSUMECI, A. W. et al. Thermal Decomposition And Electrom Microscopy Studies of Single-walled Carbon Nanotubes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 88, n. 3, p. 885-891, Junho 2007. ISSN 10.1007/s10973-006-7563-9.
35. TEIXEIRA, A. P. C. **Síntese de Nanotubos de Carbono por CVD utilizando catalisadores à base de Ferro e Molibdênio suportados em matrizes cerâmicas.** Belo Horizonte: [s.n.], 2010. 157 p. Dissertação de mestrado.
36. ANDREWS, R. et al. Multiwall Carbon Nanotubes: Synthesis and Application. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1008-1017, Outubro 2002. ISSN 10.1021/ar010151m.
37. SOUZA FILHO, A. G. D.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007. ISSN <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000700037>.
38. MACHADO, F. M. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorventes na Remocção de Corantes Sintéticos de Soluções Aquosas:** um Estudo Experimental e Teórico. Porto Alegre: [s.n.], 2012. Tese de Doutorado.
39. CASTRO, V. G. et al. **Processo de obtenção de nanotubos de carbono funcionalizados, produtos e uso.** BR1020140259660, 17 out. 2014.

40. SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 3, p. 357-401, Março 2010. ISSN doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
41. DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1035-1044, Agosto 2002. ISSN 10.1021/ar0101640.
42. LIMA, M. D. **Síntese de Nanotubos de Carbono por Deposição Química de Vapor Catalisada**: Correlação entre Parâmetros de Processo e Características Estrututrais. Porto Alegre: [s.n.], 2007. Tese de Doutorado.
43. JANSEN, R.; WALLIS, P. Manufacturing, Characterization and Use of Single Walled Carbon Nanotubes. **Sigma Aldrich**, 2009. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/manufacturing-characterization.html#sthash.YmduAz61.dpuf>>. Acesso em: 2015.
44. SAFIBONAB, B. et al. Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2, p. 766–773, Novembro 2011. ISSN doi: 10.1016 / j.apsusc.2011.08.085.
45. SKAKALOVA, V.; DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U.; ROTH, S. Gamma-irradiated and functionalized single wall nanotubes. **Diamond and Related Materials 13 (2004)**, v. 13, p. 296–298, 2004. ISSN doi:10.1016/j.diamond.2003.11.003.
46. XU, Z. et al. Structural changes in multi-walled carbon nanotubes caused by [gamma]-ray irradiation. **Carbon**, v. 49, p. 350–351, 2010. ISSN doi:10.1016/j.carbon.2010.09.023.

47. QIAN, W. et al. Gamma-ray irradiation-induced improvement of hydrogen adsorption in multi-walled carbon nanotubes. **Nano**, v. 4, n. 1, p. 7-11, 2009. ISSN DOI: 10.1142/S1793292009001459.
48. GUO, J. et al. The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2385–2388, 2005. ISSN DOI: 10.1088/0957-4484/16/10/065.
49. KRASHENINNIKOV, A. V.; NORDLUND, K. Irradiation effects in carbon nanotubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 216, p. 355-366, 2004. ISSN doi:10.1016/j.nimb.2003.11.061.
50. BEZERRA, F. D. O. et al. Efeito Payne em nanocompósitos de NBR com montmorilonita organofílica. **Polímeros**, São Carlos, v. 23, n. 2, p. 223-228, Fevereiro 2013. ISSN <http://dx.doi.org/10.4322/S0104-14282013005000022>.
51. PAULA, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, Julho 2008. ISSN doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017.
52. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 798-806, Outubro 2004. ISSN <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>.
53. PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Graphene/elastomer nanocomposites. **Carbon**, v. 95, p. 460–484, Dezembro 2015. ISSN doi:10.1016/j.carbon.2015.08.055.
54. DE SALES, J. A. et al. **Membranas de nanocompósitos TPU/MWCNT para a separação de gases**. 31a Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, SP: [s.n.]. 2008. p. 1-2.

55. MAKIYAMA, M.; ARAÚJO, R. **Avaliação de Propriedades Mecânicas e Elétricas de Nanocompósito de Nanotubos de Carbono em Matriz de Flourelastômero**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis: [s.n.]. 2014.
56. FROGLEY, M. D.; RAVICH, D.; WAGNER, H. D. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 11, p. 1647–1654, Agosto 2003. ISSN doi:10.1016/S0266-3538(03)00066-6.
57. PHAM, T. T.; SRIDHAR, V.; KIM, J. K. Fluoroelastomer-MWNT Nanocomposites-1: Dispersion, Morphology, Physico-Mechanical, and Thermal Properties. **Polymer Composites**, v. 30, n. 2, p. 121-130, 2009. ISSN DOI: 10.1002/pc.20521.
58. JUNG, J.; PERRUT, M. Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 20, n. 3, p. 179–219, 2001 Agosto. ISSN doi:10.1016/S0896-8446(01)00064-X.
59. CLIFFORD, T. **Fundamentals of Supercritical Fluids**. New York: Oxford University Press, 1999. 110 p.
60. KIRAN, E.; DEBENEDETTI, P. G.; PETERS, C. J. **Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications**. Kemel, Turquia: Springer Science & Business Media, v. 366, 2012.
61. MCHARDY, J.; SAWAN, S. P. **Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications**. Westwood: Noyes Publications, 1998.

62. AREERAT, S. et al. Measurement and prediction of diffusion coefficients of supercritical CO₂ in molten polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 10, p. 1915-1924, Outubro 2004. ISSN DOI: 10.1002/pen.20194.
63. COOPER, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 10, p. 207-234, Janeiro 2000. ISSN 10.1039/A906486I.
64. EGGERS, R. **Sorption Behavior and Swelling of Polymers in a Carbon Dioxide Atmosphere at Transcritical Conditions**. 7th IIR Gustav Lorentzen Conference on Natural Working Fluids, Trondheim. Norway: [s.n.]. May 28-31, 2006.
65. DESIMONE, J. M.; GUAN, Z.; ELSBERND, C. S. Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide. **Science**, v. 257, p. 945-947, Agosto 1992. ISSN DOI: 10.1126/science.257.5072.945.
66. DARDIN, A.; DESIMONE, J. M.; SAMULSKI, E. T. Fluorocarbons Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide. NMR Evidence for Specific. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 1775-1780, Fevereiro 1998. ISSN DOI: 10.1021/jp972127p.
67. SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicações na Engenharia Química**. 2a. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2009.
68. DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Florianópolis: [s.n.], 2009.
69. GUELFÍ, L. R. **Estudo de Adsorção para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba: [s.n.], 2007. Trabalho de Conclusão de Curso.

70. TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, Novembro/Dezembro 2001. ISSN <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>.
71. BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, Janeiro 1938. ISSN 10.1021/ja01269a023.
72. BALBUENAT, P. B.; GUBBINS, K. E. Theoretical Interpretation of Adsorption Behavior of Slit Pores. **Langmuir**, v. 9, n. 7, p. 1801-1814, Julho 1993. ISSN 10.1021/la00031a031.
73. RAHIMI, M. et al. Understanding Carbon Dioxide Adsorption in Carbon Nanotube Arrays: Molecular Simulation and Adsorption Measurements. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 26, p. 13492–13501, Junho 2013. ISSN 10.1021/jp403624c.
74. RAHIMI, M. et al. Double-walled carbon nanotube array for CO₂ and SO₂ adsorption. **The Journal of Chemical Physics**, v. 143, p. 124701-1/9, 2015. ISSN <http://dx.doi.org/10.1063/1.4929609>.
75. CINKE, M. et al. CO₂ adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 5-6, p. 761-766, July 2003. ISSN 10.1016/S0009-2614(03)01124-2.
76. DILLON, E. P.; CROUSE, C. A.; BARRON, A. R. Synthesis, Characterization, and Carbon Dioxide Adsorption of Covalently Attached Polyethyleneimine-Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 2, n. 1, p. 156–164, 156-164 Janeiro 2008. ISSN 10.1021/nn7002713.

77. YE, X. R.; LIN, Y.; WAI, C. M. Decorating catalytic palladium nanoparticles on carbon nanotubes in supercritical carbon dioxide. **Chemical Communications**, v. 34, n. 5, p. 642-642, Janeiro 2003. ISSN 10.1039/B211350C.
78. MISHRA, A. K. E. R. S. Nano magnetite decorated multiwalled carbon nanotubes: a robust nanomaterial for enhanced carbon dioxide adsorption. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 889-895, Dezembro 2011. ISSN 10.1039/C0EE00076K.
79. KHALILI, S.; GHOREYSHI, A. S.; JAHANSHAH, M. Carbon dioxide captured by multiwalled carbon nanotube and activated charcoal: A comparative study. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 19, n. 1, p. 153-164, 2013. ISSN 10.2298/CICEQ120217050K.
80. DE ANGELIS, M. G. et al. Permeation, diffusion, and sorption of dimethyl ether in fluoroelastomers. **Polymer Physics**, v. 42, n. 10, p. 1987–2006, 2004. ISSN 10.1002/polb.20065.
81. VAN AMERONGEN, G. J. Diffusion in Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 37, n. 5, p. 1065-1152, 1964. ISSN <http://dx.doi.org/10.5254/1.3540396>.
82. DE CANDIA, F.; GARGANI, L.; RENZULLI, A. Analysis of the reinforcement phenomenon in elastomeric networks via transport properties. **Kautschuk Gummi Kunststoffe**, v. 44, n. 2, p. 124-127, 1991. ISSN 0022-9520.
83. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard Practice for Rubber- Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets**. [S.l.]: [s.n.], v. 09.01, 2008. ASTM D-3182.

84. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension**. [S.l.]: [s.n.], v. 09.01, 2008. ASTM D-412.
85. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Standard Test Method for Glass Transition Temperature (DMA Tg) of Polymer Matrix Composites by Dynamic Mechanical Analysis (DMA)**. [S.l.]: [s.n.], v. 15.03. D7028.
86. ARAÚJO, R. G. **Compósitos PVC/Nanotubos de Carbono: Preparação e Caracterização de Propriedades Elétricas, Térmicas e Mecânicas**. Florianópolis: [s.n.], 2010.
87. LIAO, W. et al. Effects of Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalization on the Morphology and Mechanical and Thermal Properties of Carbon Fiber/Vinyl Ester Composites. **Applied Materials & Interfaces**, 5 (9), 2013. 3975–3982.
88. MALIKOV, E. Y. et al. Synthesis and characterization of CdS nanoparticle based multiwall carbon nanotube–maleic anhydride–1-octene nanocomposites. **Physica E**, v. 69, p. 212-218, Janeiro 2015. ISSN <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.01.040>.
89. PISAL, S. H. et al. Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes for Nitrogen Sensor. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 7, n. 11, p. 49-52, Novembro 2014. ISSN e-ISSN: 2278-5736.
90. LIN, Y. et al. Functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 6, p. 1294-1298, Fevereiro 2002. ISSN <http://dx.doi.org/10.1021/jp013501v>.

91. JIANG, N.; ABE, H. Crystallization and mechanical behavior of covalent functionalized carbon nanotube/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 25, p. 42136 (9p), Março 2015. ISSN DOI: 10.1002/APP.42136.
92. MA, P. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345–1367, Outubro 2010. ISSN doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003.
93. POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, Janeiro 2011. ISSN doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
94. BANIK, I. et al. Electron Beam Induced Structural Modification of Fluorocarbon Elastomer in the Presence of Polyfunctional Monomers. **Polymers**, 40, 1999. 447-458.
95. ZHU, B. et al. Preparation and properties of the polyimide/multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 3, p. 548-554, 2006 Fevereiro. ISSN doi:10.1016/j.compscitech.2005.05.038.
96. TIAN, X.; ZHU, B.; XU, Y. P(VDF-co-HFP) membrane for recovery of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation: I. Ethyl acetate/water system. **Journal of Membrane Science**, v. 248, n. 1-2, p. 109–117, Fevereiro 2005. ISSN doi:10.1016/j.memsci.2004.10.003.
97. MAITI, M.; BHOWMICK, A. K. Dynamic Viscoelastic Properties of Fluoroelastomer/Clay Nanocomposites. **Polymer**

Engineering & Science, v. 47, n. 11, p. 1777–1787, Novembro 2007. ISSN DOI: 10.1002/pen.20877.

98. BOKOBZA, L. Elastomeric Composites Based on Nanospherical Particles and Carbon Nanotubes: a Comparative Study. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 86, n. 3, p. 423-448, Setembro 2013. ISSN <http://dx.doi.org/10.5254/rct.13.86983>.
99. CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 967-984, 2009. ISSN [doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027).
100. POLICICCHIO, A. et al. Study of MWCNTs adsorption performances in gas processes. **Journal of CO2 Utilization**, v. 10, p. 30–39, Junho 2015. ISSN [doi:10.1016/j.jcou.2015.03.002](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.03.002).