

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO - IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

DANIELLE FERREIRA DOS SANTOS

**NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA COM NANOTUBOS DE
CARBONO: EFEITO DE LIQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO**

Rio de Janeiro

2019

DANIELLE FERREIRA DOS SANTOS

**NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA COM NANOTUBOS DE
CARBONO: EFEITO DE LIQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof^a Bluma Guenther Soares

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

S237n Santos, Danielle Ferreira dos
NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA COM NANOTUBOS
DE CARBONO: EFEITO DE LÍQUIDO IÔNICO À BASE DE
FOSFÔNIO / Danielle Ferreira dos Santos. -- Rio de
Janeiro, 2019.
90 f.

Orientadora: Bluma Guenther Soares.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Polímeros, 2019.

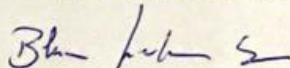
1. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 2.
Resina epóxi. 3. Líquido iônico. 4. Sistemas de
reticulação. 5. Propriedades elétrica-dinâmico
mecânicas. I. Soares, Bluma Guenther, orient. II.
Título.

DANIELLE FERREIRA DOS SANTOS

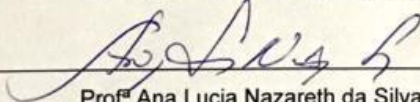
**NANOCOMPÓSITOS DE RESINA EPOXÍDICA COM NANOTUBO DE
CARBONO: EFEITO DE LIQUIDO IÔNICO À BASE DE FOSFÔNIO**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano da Universidade
Federal do Rio de Janeiro, como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciências, em Ciências e
Tecnologia de Polímeros

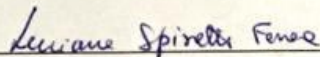
Aprovada em: 29 de Novembro de 2019.



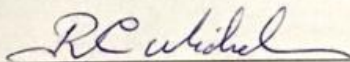
Orientadora Prof^ª Bluma Guenther Soares
Universidade Federal do Rio de Janeiro



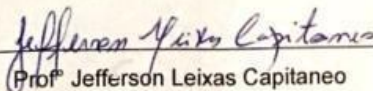
Prof^ª Ana Lucia Nazareth da Silva
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^ª Luciana Spinelli Ferreira
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^º Ricardo Cunha Michel
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Prof^º Jefferson Leixas Capitaneo
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Em especial à minha mãe, que me trouxe a esta vida e sempre estará ao meu lado, aos meus sobrinhos Millena e Leonel, irmãos e aos meus raros amigos verdadeiros.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao universo, mesmo tendendo ao caos, a desordem sempre conspirou positivamente.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro. Agradeço por tudo! Nela, amadureci, vivi, formei opinião, me graduei, me tornei mestre e fechando mais um importante ciclo na minha vida, o doutorado. E hoje, sou grata pelo que faço e por quem sou. Obrigada, UFRJ!

À minha orientadora, professora Bluma Guenther, por ser uma referência de profissionalismo, exemplo de dedicação, e principalmente, pela ajuda e os ensinamentos durante o mestrado e doutorado.

Aos colegas do laboratório J112, pela convivência e trocas de experiências no dia a dia, em especial, Loan e Elisângela, duas pessoas gentis e sempre dispostos a ajudar e colaborar. À professora Adriana Anjos pela colaboração na análise de TEM.

Aos professores que participaram da banca, Jefferson Leixas, Ricardo Michel, Ana Lucia Nazareth e Luciana Spinelli. Muito obrigada pelas pontuações que certamente enriqueceram este trabalho.

A todos os professores e funcionários do IMA que fizeram parte da minha formação e rotina ao longo de todos esses anos.

Ao Sr. Antônio (*in memoriam*), dono xerox do bloco E, sempre foi um amigo, ainda durante a graduação na Escola de Química, nos deixou esse ano, mas com certeza ficou a simpatia e gentileza na memória de quem o conheceu.

Aos meus amigos, Lucas, irmão, e Karina, por estarem sempre comigo. Minha casa sempre será a casa de vcs! E eu amo vcs.

Às minhas lindas amigas, mais que especiais na minha vida (As Lokas), Aloa, Priscila e Rose. Te amo, Rose. Te amo, Priscila, por tudo, minha amiga. Seu senso de humor, energia, e graciosidade faz de vc um ser maravilhoso. Aloa foi um anjo que eu conheci no final de 2008, a gente tinha esse encontro de vidas, não tinha jeito. Sempre vou te amar!

À minha grande amiga, Anna Paula Azevedo. São quase sete anos de uma amizade verdadeira e genuína. Uma das pessoas mais íntegras que conheci na minha vida. À minha amiga Ana, parça, pela gentileza e café de sempre.

À minha mãe, que sempre estará ao meu lado em todos os momentos da minha vida, e nós nos amamos incondicionalmente. Obrigada por sempre querer cuidar de mim. Te amo.

“A vida mais doce é não pensar em nada”. (Nietzsche)

“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem a sua própria razão para existir”. (Einstein)

Vivenciamos uma pós verdade, mas a vida real é o espelho da sua personalidade, atitude, coragem, amor e perseverança.

Se você não tiver a capacidade de se reconstruir, você não é nada!

I refuse to sink

-Carpe Diem-

RESUMO

O líquido iônico à base de fosfônio, dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio, foi investigado como agente de cura e dispersão para a obtenção de nanocompósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CNT) dispersos em resina epóxi (ER). Foram estudados diferentes métodos de mistura para obter uma melhor dispersão da carga na matriz epóxi. A eficácia da dispersão foi avaliada pelo comportamento reológico e microscopias óptica (MO) e eletrônica de transmissão (TEM). A funcionalização não covalente do CNT com LI resultou em melhor efeito de reforço e maior condutividade. O uso do *speed mixer* com velocidade alta combinado com a acetona, culminou em melhores condições de mistura e processamento. Nessas condições, o compósito apresentou alta condutividade elétrica e boas propriedades dinâmico-mecânicas. O método mais eficaz de dispersão dos nanocompósitos apresentou a condutividade elétrica AC na faixa de 0,10 a 0,50 S/m para 1,0 phr de CNT. O efeito da variação de CNT foi investigado, assim como o impacto da variação do teor de líquido iônico sobre as propriedades, cujo sistema com 1,0 phr de CNT foi o que apresentou as melhores propriedades. Uma quantidade menor de LI, 10 phr, resultou em excelentes propriedades dinâmico-mecânicas, elétricas, assim como em melhor estabilidade térmica. Foi também avaliado o comportamento do sistema ER/CNT/LI com a adição de um outro agente de cura, MCDEA (4,4'-metilenobis (3-cloro-2,6-dietilanilina), de maior reatividade, e seu impacto nas propriedades finais do material, com o líquido iônico assumindo papel de catalisador do processo de reticulação. O nanocompósito com MCDEA apresentou alta viscosidade e com a adição do LI melhorou a dispersão e a processabilidade. O líquido iônico assumiu, claramente, o duplo papel de agente de dispersão e de reticulação.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; Resina epóxi; Líquido iônico; Sistemas de reticulação. Propriedades elétrica-dinâmico-mecânicas

ABSTRACT

Phosphonium ionic liquid, tributyl (ethyl) -phosphonium diethylphosphate, was investigated as a curing and dispersing agent to obtain epoxy resin (ER) multi-wall carbon nanotubes (CNT) nanocomposites. Different mixing methods were studied to obtain a better charge dispersion in the epoxy matrix. The dispersion effectiveness was evaluated by rheological behavior and optical (MO) and transmission electron (TEM) microscopy. Non-covalent functionalization of CNT with LI resulted in better reinforcing effect and higher conductivity. The use of the high speed speed mixer combined with acetone culminated in better mixing and processing conditions. Under these conditions, the composite showed high electrical conductivity and good dynamic-mechanical properties. The most effective nanocomposite dispersion method presented AC electrical conductivity in the range of 0.10 to 0.50 S / m for 1.0 phr CNT. The effect of the CNT variation was investigated, as well as the impact of the variation of the ionic liquid content on the properties, whose 1.0 phr CNT system presented the best properties. A smaller amount of LI, 10 phr, resulted in excellent dynamic-mechanical, electrical properties as well as better thermal stability. The behavior of the ER / CNT / LI system was also evaluated by the addition of another curing agent, MCDEA (4,4'-methylenobis (3-chloro-2,6-diethylaniline), with higher reactivity, and its impact on final properties of the material, with the ionic liquid assuming the role of catalyst in the crosslinking process. MCDEA nanocomposite showed high viscosity and with the addition of LI improved dispersion and processability. The ionic liquid clearly assumed the dual role of agent. dispersion and crosslinking.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes; Epoxy resin; Ionic liquid; Crosslinking systems. Electrical-dynamic-mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A estrutura química da resina epóxi DGEBA	18
Figura 2 - Arranjo físico das moléculas de fulereno a) C60 e b) C70.	21
Figura 3 - Evolução do grafeno em diferentes espécies gráficas: fulerenos 0D, nanotubos 1D e Grafite 3D.	22
Figura 4 - 1) MET dos MWNT (a) 5 folhas de grafeno, (b) 2 folhas de grafeno, (c) 7 folhas de grafeno (Ijima, 1991); 2) Imagem gráfica para MWNT.	23
Figura 5 - 1) Formação do SWCNT a partir de uma folha de grafeno; 2) Estrutura longitudinal do SWCNT.....	23
Figura 6 - Micrografias eletrônica de transmissão de diferentes tipos de CNT	23
Figura 7 - Nanotubos de carbono distribuídos em função da quiralidade.....	24
Figura 8 - Variação da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor em matriz isolante.....	26
Figura 9 - Estruturas químicas gerais de alguns cátions dos líquidos iônicos onde R, R1, R2, R3 e R4 são generalizações para grupos alquila.....	30
Figura 10 - Exemplos de ânions dos líquidos iônicos.....	31
Figura 11 - Análise termogravimétrica de alguns líquidos iônicos	32
Figura 12 - Líquido iônico dietilfosfato tributil (etil) fosfônio.....	34
Figura 13 - Reação de reticulação da DGEBA utilizando líquido iônico fôsfonio.....	35
Figura 14 - Esquema de reação entre DGEBA e uma amina aromática.....	38
Figura 15 - Viscosidade complexa versus da frequência angular para os sistemas não curados de ER/CNT/LI dos métodos A, B, C, D e E.....	51
Figura 16 - Módulo de armazenamento e Tan Delta versus frequência para os diferentes métodos A, B, C, D e E.....	52
Figura 17 - Condutividade AC versus frequência para os métodos A, B, C, D e E.....	53
Figura 18 - TEM dos nanocompósitos CNT/RE/LI em função dos diferentes métodos de dispersão A, B, C, D e E. As microscopias A', B', C', D' e E' são os mesmos materiais obtidos com maior ampliação.	55
Figura 19 - Viscosidade complexa versus frequência angular para diferentes teores de CNT para 10 e 30phr de LI em matriz epóxi	57

Figura 20 - Propriedades mecânicas dinâmicas em função da temperatura para ER/CNT/ LI curadas com 10 e 30 phr de LI, em função do teor de CNT.....	58
Figura 21 - Condutividade AC versus frequência para redes ER/CNT/LI curadas com 10 e 30phr de LI, em função do conteúdo da CNT.....	59
Figura 22 - Condutividade elétrica DC e AC de redes ER/CNT/LI curadas com 10 e 30phr de IL versus CNT.....	60
Figura 23 - Espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico em intervalos do protocolo de cura para as amostras de ER curadas com 10 e 30phr de LI	61
Figura 24 -Conversão dos grupos epoxídicos em função de intervalos de tempo do protocolo de cura	62
Figura 25 -Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras de 1phr de CNT curadas com 10 e 30 phr curadas em RE.....	64
Figura 26 -TGA para LI 169; ER(10 e 30 phr); ER/CNT/LI(10 e 30 phr)	65
Figura 27 -DTG para LI 169; ER(10 e 30 phr); ER/CNT/LI(10 e 30 phr)	67
Figura 28 -Viscosidade complexa versus frequência angular para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LI	67
Figura 29 -Propriedades dinâmico-mecânicas em função da temperatura para ER/CNT/MCDEA/LI com 10 e 30 phr de ILI, em função do conteúdo da CNT	68
Figura 30 -Curvas da condutividade AC versus frequência para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LI.....	69
Figura31-Curvas de termogramas para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LII.....	70
Equação 1 - Equação de conversão dos grupos epóxidos.....	54
Equação 2 – Lei da potência	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais agentes de cura para resina epoxídica.	20
Tabela 2 - Propriedade dos nanotubos de carbono.	25
Tabela 3 - Nanocompósitos de CNT e suas diversas aplicações.....	28
Tabela 4 - Dados de condutividade DC e AC.....	54
Tabela 5 - Calor de reação para 1,0phr de CNT variando teor de LI em 10/30phr.....	63
Tabela 6 - Dados da análise termogravimétrica.....	66
Tabela 7 - Dados do estudo de cura e Tg do sistema ER/CNT/MCDEA/LI.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LI – Líquido iônico

ER – Resina epóxi

DGEBA – Pré-polímero de diglicidil éter de bisfenol A

LI 169 - Tributíil (etil) fosfônio dietilfosfato

MCDEA – 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina)

CNT– Nanotubos de carbono

SWNTC – Nanotubos de carbono de paredes simples

MWNTC – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

KBr – Brometo de potássio

MO – Microscopia óptica

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

AC – Corrente alternada

DC – Corrente contínua

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

FTIR – Espectroscopia de infravermelho

TGA – Análise termogravimétrica

T_c – Temperatura máxima de cura

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_d – Temperatura de decomposição

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI	18
2.1.1	Reações de cura na matriz polimérica	19
2.2	CARGA: NANOTUBOS DE CARBONO	21
2.2.1	Propriedades mecânicas	24
2.2.2	Propriedades elétricas	25
2.2.3	Limiar de percolação elétrico	26
2.3	COMPÓSITOS CONDUTORES	27
2.3.1	Nanotubos de carbono em matriz polimérica	28
2.4	AGENTE DE CURA: LÍQUIDO IÔNICO	29
2.4.1	Propriedades dos líquidos iônicos	31
2.4.2	Cátion de fosfônio	34
2.4.3	Aplicações dos líquidos iônicos	35
2.5	ESTUDO DO COMP. DO LIQ. IONICO COM AD. COMP. MCDEA	39
3.	OBJETIVOS	38
3.1	OBJETIVO GERAL	38
3.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	38
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	EQUIPAMENTOS	39
4.2	COMPONENTES QUÍMICOS	40
4.3	METODOLOGIA	41
4.3.1	Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/CNT/LI	41
4.3.2	Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/CNT/LI variando o teor de CNT e LI	44
4.3.3	Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/MWCNT//LI/MCDEA	45
4.4	CARACTERIZAÇÕES	46
4.4.1	Análise reológica	46
4.4.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	46
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
4.4.4	Condutividade elétrica de corrente alternada (AC)	47
4.4.5	Condutividade elétrica de corrente contínua (DC)	47
4.4.6	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	47
4.4.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	48

4.4.8	Espectroscopia infravermelho (FTIR)	48
4.4.9	Análise termogravimétrica (TGA)	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1	PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMP. DE ER/CNT/LI ...	50
5.1.1	Análise reológica	50
5.1.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	51
5.1.3	Condutividade elétrica AC e DC	53
5.1.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	55
5.2	PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMP. DE ER/CNT/LI VARIADO TEOR DE CARGA E DE LI	56
5.2.1	Análise Reológica	56
5.2.2	Análise dinâmico-mecânica (DMA)	57
5.2.3	Condutividade elétrica AC e DC	58
5.2.4	Espectroscopia infravermelho (FTIR)	61
5.2.5	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	62
5.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
5.2.7	Análise termogravimétrica (TGA)	64
5.3	PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMP. DE ER/CNT/MCDEA/LI VARIADO TEOR DE CARGA E DE LI	66
5.3.1	Análise reológica	66
5.3.2	Análise dinâmica-mecânica (DMA)	67
5.3.3	Condutividade elétrica AC	68
5.3.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	69
6.	CONCLUSÕES	71
7.	SUGESTÕES	73
	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICE – PUBLICAÇÕES NO DOUTORADO	90

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas termorrígidos à base de resina epóxi (RE) com a dispersão de nanotubos de carbono (CNT), têm sido atraídos pelo desenvolvimento de materiais de alto desempenho com a finalidade de serem empregados em diferentes setores das indústrias automobilística, aeroespacial, microeletrônica, etc (MAROUF *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2019).

As interessantes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas que o material termorrígido atinge com a adição de CNT, contribuem para obtenção de compósitos com excelente desempenho em baixas quantidades dessa carga. A otimização no desempenho desses materiais, depende da metodologia de dispersão dos CNTs na matriz epóxi. Entretanto, garantir uma boa dispersão desses sistemas não é algo fácil, pois os CNTs apresentam grande tendência de se aglomerar devido às interações de Van der Waals. Diante disso, vários estudos foram feitos para facilitar a dispersão dos CNTs na resina, incluindo o uso de sonicador (KOTSILKOVA *et al.*, 2015; SUAVE *et al.*, 2009), solventes (HOSUR *et al.*, 2013; PIZZUTTO *et al.*, 2011), uso de três cilindros (OLOWOJOBA *et al.*, 2013; CHANG *et al.*, 2009), entre outros artifícios.

Outros estudos recentes relataram o uso de líquidos iônicos para facilitar a desagregação dos nanotubos de carbono e melhorar as interações CNT- resina epóxi. Os líquidos iônicos promoveram uma boa dispersão dos CNTs por possíveis interações dos cátions (FUKUSHIMA *et al.*, 2003; GURYANOV *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2006) com a nuvem nas superfícies dos CNTs. A presença de LI na superfície do CNT promove uma melhor dispersão da carga e melhor adesão da carga com a matriz polimérica (WANG *et al.*, 2012).

Outra característica que o líquido iônico pode desempenhar de forma eficaz é a atuação como agente de dispersão dos CNTs na resina (PEREIRA & SOARES, 2016; SANES *et al.*, 2016; SOARES & ALVES, 2018; SOARES, 2018. Essa funcionalização não covalente do CNT resulta na interação RE-CNT formando nanocompósitos com melhor dispersão e maior condutividade elétrica. Além de contribuir para uma melhor dispersão dos sistemas, os Lis desempenham um duplo papel, atuando também como endurecedores para pré-polímeros de epóxi. Dentre estes, os Lis imidazólico (KOWALCZYK & SPYCHAJ, 2003; MAKI, SPYCHAJ, PILAWKA, 2012; SOARES *et*

al., 2011; RAHMATHULLAH *et al.*, 2009; ARNOLD *et al.*, 2015; BINKS *et al.*, 2018; BINKS *et al.*, 2018; HAMEED *et al.*, 2013; THROCKMORTON *et al.*, 2013) e de fosfônio (SILVA *et al.*, 2013; LIVI *et al.*, 2014; NGUYEN *et al.*, 2014; MAKA, SPYCHAJ, PILAWKA, 2014; MAKA, SPYCHAJ, ZENKER, 2015; SOARES *et al.*, 2016) apresentam grande potencial atuando como agente de cura.

O processo de cura usando os LIs depende da natureza do contra-ânion para efetuar a reticulação do sistema. Os contra-ânions de fosfinato (SILVA *et al.*, 2013; LIVI *et al.*, 2014, NGUYEN *et al.*, 2014), fosfato (NGUYEN *et al.*, 2014, NGUYEN *et al.*, 2016, HAMEED *et al.*, 2013) e carboxilato (NGUYEN *et al.*, 2016) são capazes de promover a reticulação do pré-polímero de epóxi. Muitos líquidos iônicos atuando como endurecedor apresentam uma cura prematura do sistema, isso ocorre em função da sua alta reatividade. Ao contrário desse comportamento, o líquido iônico à base de fosfônio apresenta menor reatividade em sistemas de reticulação da resina epóxi (NGUYEN *et al.*, 2014, NGUYEN *et al.*, 2016), e isto permite realizar uma dispersão mais eficaz dos CNTs, sem haver cura prematura, quando comparado com o líquido iônico à base de fosfato.

O estudo feito na presente tese investigou o papel do líquido iônico dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio como agente de dispersão/cura para sistema formado por RE/CNT.

A relevância do estudo foi avaliar o duplo papel do líquido iônico, tanto como agente de dispersão da carga quanto atuando como agente endurecedor da resina epoxídica. O estudo inovador foi relatar a capacidade desse LI de promover dispersão dos CNTs em resina epóxi obtendo nanocompósitos a partir de um sistema de reticulação sem cura prematura, diante da baixa reatividade, favorecendo a aplicação como um excelente adesivo de revestimento. Além disso, este líquido iônico apresenta maior natureza hidrofóbica quando comparado com outros agentes de cura, como por exemplo, a Jeffamine D400 (NGUYEN *et al.*, 2014), cuja característica é bastante interessante para aplicação de revestimento.

Também foi avaliado o comportamento do sistema ER/CNT/LI com a adição de um outro agente de cura de maior reatividade, e seu impacto nas propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas, condutividade elétrica e DSC.

A obtenção de compósitos termorrígidos, mesmo com baixos teores de CNT, levou a interessantes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi abordado os principais conceitos dos compostos elementos de estudo da tese, assim como suas propriedades e principais aplicações nos sistemas obtidos.

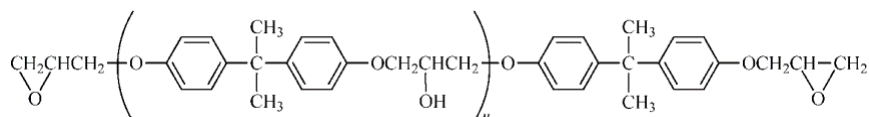
2.1 MATRIZ POLIMÉRICA: RESINA EPÓXI

A resina epoxídica compõe uma classe de material polimérico caracterizado pela presença de mais de um anel oxirano ou grupo que podem sofrer reações de adição e polimerizações (ISEMANN, 2013). A primeira reação para obtenção da resina epoxídica ocorreu em 1938, pelos pesquisadores Pierre Castan e Sylvan Greenlee, a partir da reação entre epícloridrina (1-cloro-2,3-epóxi propano) e Bisfenol A (2,2-bis-4-hidroxifenil propano).

As propriedades físico-químicas como rigidez e a resistência mecânica são oriundas do bisfenol-A (OZTURK, KAYNAK, TINCER, 2001). Em geral, a resina epóxi possui dois ou mais grupos epoxídicos onde estes podem sofrer reações de adição e polimerizações. Em torno de 90% da resina epóxi comercial é obtida a partir da reação entre bisfenol A com epícloridrina (PARDINI, 1990) gerando um produto polimérico de baixa massa molar (oligômero), denominado éter diglicidílico do bisfenol A (DGEBA), conforme Figura 1.

O estado físico da resina epóxi será em função do grau de polimerização ($n = 0,1,2,3\dots$) e podem ser um sólido cristalino a temperatura ambiente (n próximo a zero) ou líquidos ($n > 0,5$) (ZHENG *et al.*, 2015).

Figura 1: A estrutura química da resina epóxi DGEBA



Fonte: PARDINI, 1990.

A abertura do anel epoxídico é através de um ataque nucleofílico ocorrendo um processo de reticulação entre as cadeias através das ligações cruzadas. Ao interagir quimicamente com o agente de cura, a resina torna-se um polímero termorrígido

resultando em um material amorfo e com excelente resistência mecânica, resistência química, resistência à corrosão, boas propriedades térmicas, adesivas, com bom isolamento elétrico e estabilização dimensional, após a cura (FAN-LONG, XIANG, SOO-JIN, 2015). A baixa concentração de carga livre caracterizando o material como um bom isolante térmico (Barraus *et al.*, 2003).

O tipo de estrutura química da resina associada à baixa toxicidade facilita a aplicação com especificidade de força, leveza e maior durabilidade em comparação a outros materiais polimerizados (Wang *et al.*, 2004).

A resina epóxi apresenta uma baixa densidade, em torno de 1,3 g/ml, à temperatura ambiente, favorecendo as propriedades de adesão e propriedades mecânicas, otimizando a aplicação em juntas adesivas para indústrias automobilísticas e aeroespacial de alto desempenho (Ajayan *et al.*, 2003).

Com os diferentes tipos de cadeias, alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas, a resina epóxi apresenta uma grande faixa de massas molares. Distintas propriedades da resina epóxi pode ser obtidas com o uso de diversos agentes de cura, dependendo da estrutura química e das condições de reação de cura (HALLEY & GEORGE, 2009). Os agentes de cura podem reticular a temperatura ambiente, como ocorre com o uso de amina alifática, ou a altas temperaturas, como os anidridos e as aminas aromáticas, em função da menor reatividade (OSSWALD *et al.*, 2006). A escolha do agente de cura ideal para o sistema é baseada na aplicação do sistema nas propriedades finais que se almeja obter.

2.1.1 Reações de cura na matriz polimérica

Esse tipo de reação química é constatado pela repetição de quebras do anel do grupo epoxídico o que incide no crescimento da cadeia polimérica, caracterizada pela ramificação em redes de massa molar infinita.

A cura da resina é um processo irreversível devido à reticulação do sistema pela mudança de um líquido viscoso para comportamento elástico. O comportamento elástico atingido ocorre quando a massa atinge o ponto de gelificação marcando o início de processabilidade do material. Após esse ponto ocorrerá uma cura mais lenta densificando o sistema com um aumento significativo das ligações cruzadas até que atinja o ponto de vitrificação, caracterizado principalmente com aumento da temperatura de transição vítrea (Tg), com a redução da mobilidade das cadeias

(ZHENG *et al.*, 2015). As propriedades finais atingidas no material podem variar de acordo com a massa molar do agente de cura, condições de processamento e a estequiometria entre os reagentes (D' ALMEIDA *et al.*, 2003). A Tabela 1 mostra os principais agentes de cura para a resina epóxi (PETRIE, 2006).

Tabela 1: Principais agentes de cura para resina epoxídica

Agentes de cura	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Poliamidas	Cura a temperatura ambiente; baixa toxicidade; boa flexibilidade e força de ligação; moderada resistência ao impacto	Longo tempo de cura a temperatura ambiente; alta viscosidade; baixa resistência química e ao calor	Adesivos em geral; modelagem e encapsulação
Polisulfidas e mercaptans	Flexível; cura rápida	Baixo desempenho a elevadas temperaturas	Adesivos e selantes; construção civil; moldagem e encapsulação; tintas
Aminas alifáticas	Cura a temperatura ambiente; cura rápida a elevadas temperaturas; baixa viscosidade; baixo custo; moderada resistência	Alta pressão de vapor; tempo curto de trabalho; rigidez	Adesivos e selantes; moldagem e encapsulação; Tintas
Aminas aromáticas	Resistência química e ao calor moderada	Sólida a temperatura ambiente; rigidez; longo tempo de cura a temperatura elevada	Compósitos; encapsulação elétrica; adesivos
Anidridos	Boa resistência química e ao calor	Longo tempo de cura a temperatura elevada; rigidez	Compósitos; adesivos; encapsulação elétrica
Agente de cura catalítico (aminas terciárias)	Longo <i>pot-life</i> ; alta resistência química	Longo tempo de cura a elevada temperatura; rigidez	Compósitos; adesivos; encapsulação elétrica

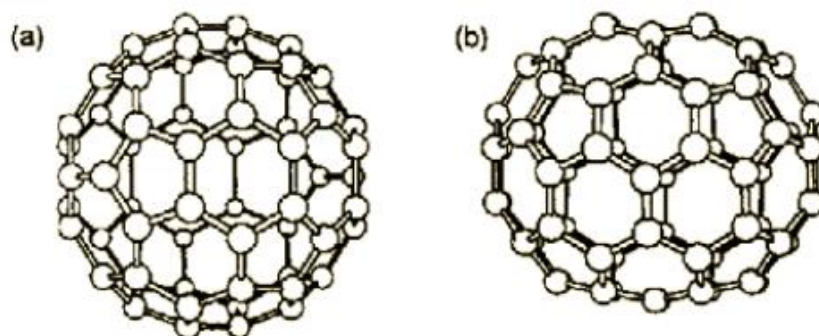
Fonte: PETRIE, 2006.

2.2 CARGA: NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono são estruturas nanométricas e unidimensionais (AYAN, 1999; SAITO, DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, 2001). Historicamente, os nanotubos têm diferentes interpretações na literatura (MONTHIOUX, KUZNETSOV, 2006), e existem evidências da primeira observação dessas partículas com parede múltipla, o MWCNT, ainda na década de 50 (RADUSHKEVICH & LUKYANOVICH, 1952).

A síntese de novas espécies dessas partículas carbonáceas atingiu um ápice com a descoberta dos fulereno, por Kroto e Smalley na década de 80 (KROTO *et al.*, 1985). Essas estruturas são nanoesferas formadas por 60 a 70 átomos de carbonos, ligados covalentemente, apresentando uma alternância na geometria de pentágonos e hexágonos (KADISH & RODNEY, 2000), culminando na descoberta de uma nova família de formas elementares de carbono, os fulerenos, os quais apresentam arranjos físicos de 60 vértices e 32 faces, das quais 12 são pentagonais e 20 hexagonais (SAITO & OSHIYAMA, 1991). A Figura 2 ilustra formas elementares de dois tipos de fulerenos.

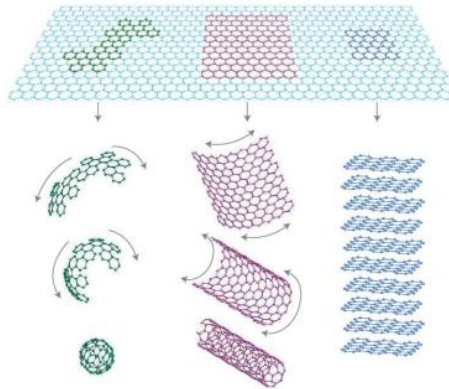
Figura 2: Arranjo físico das moléculas de fulereno a) C60 e b) C70



Fonte: DRESSELHAUS & DRESSELHAUS, 1997.

Os nanotubos de carbono podem ser considerados uma camada de grafeno, ou seja, uma rede bidimensional de átomos de carbono unidos formando uma estrutura hexagonal ou alveolar formando uma estrutura tubular. Outras estruturas derivadas de grafeno (GEIM & NOVOSELOV, 2007) que são os fulerenos e grafite, como podem ser vistos na Figura 3.

Figura 3: Evolução do grafeno em diferentes espécies gráficas: fulerenos 0D, nanotubos 1D e Grafite 3D

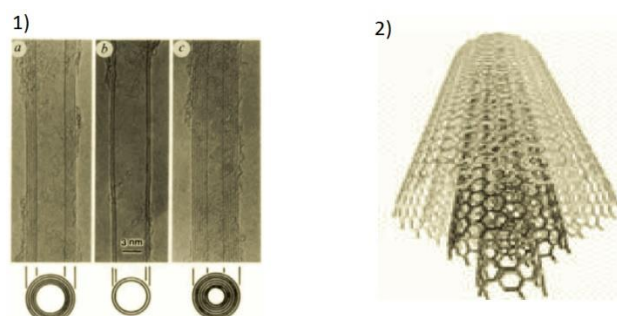


Fonte: GEIM & NOVOSELOV, 2007.

Na década de 90, os cientistas observaram a existência de nanotubos de carbono de parede única, SWCNT, como um tipo peculiar de fulereno.

Em 1991, S. Iijima, por meio de uma microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de alta resolução HR-TEM, observou estruturas tubulares gráficas com as bordas acabadas, do tipo MWCNT. Formaram-se na extremidade do eletrodo negativo certas estruturas em formas de agulhas apresentando várias camadas concêntricas, conhecidos hoje como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) conforme apresentado na Figura 4. Os MWNT são análogos a diversas folhas de grafeno enroladas. O diâmetro externo dos tubos varia entre 4 a 50 nm e o espaçamento radial entre as camadas é de aproximadamente 0,34 nm. (IJIMA, 1991).

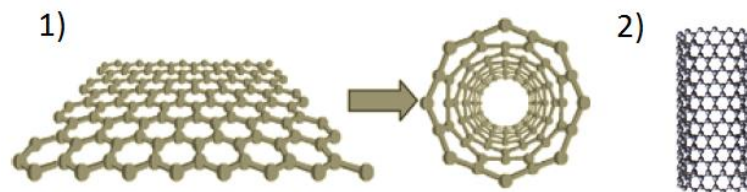
Figura 4: 1) MET dos MWNT (a) 5 folhas de grafeno, (b) 2 folhas de grafeno, (c) 7 folhas de grafeno (Ijima, 1991); 2) Imagem gráfica para MWNT



Fonte: IJIMA, 1991.

Poucos anos depois, Iijima e colaboradores detectaram a existência de nanotubos de carbono, SWCNT (BETHUNE *et al.*, 1993; IJIMA, 1993). A relevância desses trabalhos foi a constatação e demonstração empírica da existência dessas partículas e representou grande evolução para aplicação tecnológica e científica, pela sua estrutura química e física, como também pelo comportamento eletrônico singular (FAGAN *et al.*, 2003) com ótimas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, químicas e eletrônicas (LIMA *et al.*, 2006), amplificando seu estudo para diferentes áreas de pesquisa e desenvolvimento (BELYANSKAYA *et al.*, 2009, SAITO *et al.*, 1998). A Figura 5 ilustra a formação da estrutura do SWCNT.

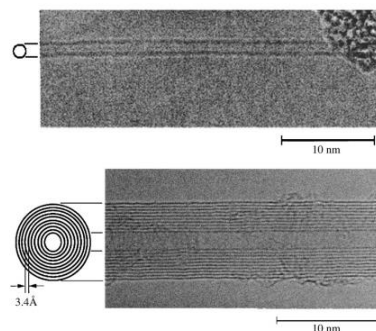
Figura 5: 1) Formação do SWCNT a partir de uma folha de grafeno; 2) Estrutura longitudinal do SWCNT



Fonte: COELHO *ET. AL*, 2010.

De acordo com a morfologia, os nanotubos podem ser classificados como nanotubos de parede única (SWCNT), quando consiste em uma única estrutura e nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT), quando for constituído por vários tubos concêntricos enrolados. A Figura 6 ilustra as micrografias do TEM dos diferentes tipos de nanotubo, de acordo com o número de camadas de grafeno que as constituem (FILHO & FAGAN, 2007).

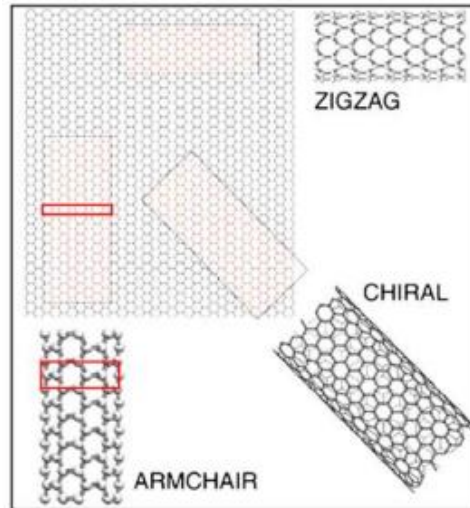
Figura 6: Micrografias eletrônica de transmissão de diferentes tipos de CNTs



Fonte: FILHO & FAGAN, 2007.

Os nanotubos de carbono, também podem ser classificados de acordo com sua quiralidade em armchair, zig-zag e chiral, de acordo com a Figura 7.

Figura 7: Nanotubos de carbono distribuídos em função da quiralidade



Fonte: GREEN *et al.*, 2009.

As propriedades dos nanotubos de carbono podem variar em função da geometria, quiralidade, arranjo atômico, morfologia, nanoestrutura, diâmetro e comprimento do tubo, originando partículas condutoras ou semicondutoras, apresentando valores de condutividade elétrica em torno de $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ para semicondutoras e 10^3 a 10^4 S.cm^{-1} para os condutoras (RAMOA, 2015).

2.2.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas estão relacionadas à estrutura molecular do grafeno. A estrutura química se dá por meio de ligações covalentes σ e ligações π . Alguns estudos sobre SWCNT (SALVETAT-DELMONTE & RUBIO, 2002) aferiram módulos de Young de até 5,5 TPa, embora estudos posteriores tenham observado esse módulo em torno de 0,8 TPa. Essa diferença foi atribuída à diferença do diâmetro dos tubos (GAO, ÇAGIN, GODDARD, 1998). Outros estudos apontam para MWCNT uma tensão dos sistemas em cerca de 1 a 1,2 TPa (GAO, ÇAGIN, GODDARD, 1998).

Diante de resultados empíricos, foram aferidos valores de módulo de 0,3 a 1,47 TPa para SWCNT e de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. A grande diferença nos resultados

deve-se às distintas metodologias de dispersão, aos defeitos presente nos nanotubos e a complexidade de medir as propriedades mecânicas, particularmente para SWCNT cujos tubos sempre aparecem aglomerados em feixes após sua síntese. As tensões máximas obtidas são superiores a 50 TPa, e o alongamento máximo em torno de 5,3% (YU *et al.*, 2000). A Tabela 2 mostra as propriedades dos CNTs (XIE *et al.*, 2005)

Tabela 2: Propriedades dos nanotubos de carbono (Adaptado Xie et al., 2005)

Propriedades	CNT
Massa específica	0,8 g/cm ³ (parede simples) 1,8g/cm ³ (parede composta)
Módulo de elasticidade	~1TPa (parede simples) -0,3 – 1TPa (parede composta)
Resistência mecânica	50 – 500 GPa (parede simples) 10 – 60 GPa (parede composta)
Resistividade	5 - 50μΩcm
Condutividade térmica	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Susceptibilidade magnética	22.10 ⁶ EMU/g (perpendicular ao plano) 0,5.10 ⁶ EMU/g (paralelo ao plano)
Expansão térmica	Desprezível
Estabilidade térmica	2800° C (em vácuo) >700°C (em ar)
Área superficial	10 – 20 m ² /g

Fonte: ADAPTADO XIE *et al.*, 2005.

2.2.2 Propriedades Elétricas

A ligação π da estrutura dos nanotubos de carbono é responsável pelo movimento do elétron por meio da estrutura cristalina. A condutividade depende da quiralidade.

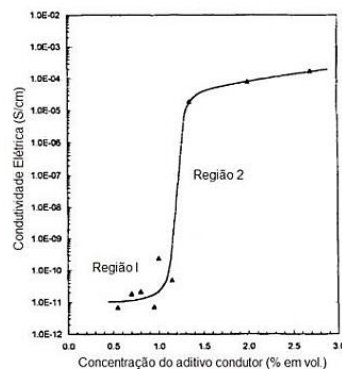
Diante disso, os vetores de ondas quantizadas na direção dos nanotubos devem afinar com os vetores de onda que passam pelos pontos de Fermi, localizados nos cantos das células hexagonais. Em específico, uma partícula de nanotubo de carbono é condutora se $|n - m| = 3k$ (SAITO, DRESSELHAUS, DRESSELHAUS, 1998; SAITO, FUJITA, DRESSELHAUS, 1992).

2.2.3 Limiar de percolação elétrico

A teoria da percolação explica o mecanismo de condução em misturas poliméricas com partículas condutoras de eletricidade. A partir desta teoria, uma certa quantidade de carga condutora, onde as tais partículas ou fibras estarão próximas o suficiente para formar um caminho condutor, essa condutividade aumentará consideravelmente. A quantidade crítica de carga e a concentração mínima necessária para formação da rede condutora, é denominada de limiar de percolação (ARENHART, 2012).

A região 1 ilustrada na Figura 8 é denominada de “região não percolativa” e apresenta baixas frações volumétricas da carga condutora, evidenciando características isolantes. Já a região 2, que é composta de maiores concentrações de carga, é intitulada de região “percolativa” cuja condutividade aumenta drasticamente. O limiar de percolação é a concentração de polímero que demarca as duas regiões (ARENHART, 2012).

Figura 8: Variação da condutividade elétrica em função da concentração de aditivo condutor em matriz isolante



Fonte: ARENHART, 2012.

O uso de grandes quantidades de aditivo reduz as propriedades mecânicas da matriz polimérica, como também aumenta o custo do processo de obtenção do sistema. Por isso, estudos na área para reduzir o limiar de percolação têm sido de grande importância (RIMSKA; KREASALEK; SPACEK, 2002).

Os nanotubos de carbono têm grande tendência a se aglomerar em função das interações de Van der Waals, dificultando a obtenção de uma rede física tridimensional. Existem diversos estudos sobre líquidos iônicos em metodologias de dispersão utilizando partículas de CNT em sistemas poliméricos de epóxi. Palmese & Spychaj estudaram o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazol-dicianamida como agente de dispersão com CNTs de parede simples e de múltiplas paredes e alcançaram um aumento significativo na condutividade elétrica. Uma técnica bastante interessante é a funcionalização não covalente, ajustando as propriedades interfaciais das nanocargas (MANO & MENDES, 2004; MAKKA, SPYCHAJ, ZENKER, 2015)

O líquido iônico bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de trihexil (tetradecil) fosfônio foi relatado para dispersar nanotubos de carbono de paredes múltiplas em resina epóxi. Devido à dificuldade de dispersão com baixas quantidades de líquido iônico. Uma alternativa é a funcionalização não covalente com o líquido iônico, o que tem como objetivo ajustar as propriedades interfaciais das nanocargas sem promover grandes alterações. Essa funcionalização é possível devido às interações do tipo van der Waals e interações π -cátion/ π da superfície dos CNTs (MANO & MENDES, 2004).

2.3 COMPÓSITOS CONDUTORES

Uma mistura polimérica de essência condutora é, geralmente, constituída por um polímero isolante de boas propriedades mecânicas e uma fase dispersa formada por partículas com propriedades condutoras, a carga, a qual esta apresenta boas propriedades óticas e magnéticas (THOMASSIN *et al.*, 2013).

A carga condutora incorporada à matriz polimérica para aplicação em blindagem eletromagnética ou para conduzir eletricidade geralmente são constituídas de partículas metálicas, partículas de origem carbonácea ou polímeros de natureza condutora (RIBADENEYRA, 2014). A adição de aditivos condutores na matriz

polimérica é realizada por três técnicas distintas, polimerização *in situ*, mistura em solução ou mistura por fusão. Destas, a mistura por fusão é a técnica mais vantajosa, porque não necessita usar solvente (PIANA & PIONTECK, 2013).

2.3.1 Nanotubos de carbono em matriz polimérica

O uso dos nanotubos de carbono para otimização das propriedades, assim como uma vasta gama de aplicação despertaram grande interesse na última década (GULDI *et al.*, 2005). Isso tudo em função da alta flexibilidade e baixa densidade onde essas partículas de CNT apresentam um conjunto de propriedades mecânicas e elétricas tornando-o ideal como agentes de reforço nas matrizes poliméricas com uma ampla variedade de aplicações. Estes sistemas poliméricos reforçados com os nanotubos de carbono foram estudados pela primeira vez na década de 90 (AJAYAN *et al.*, 1994) Desde então, diversos trabalhos foram publicados com estudo em preparação de nanocompósitos com CNT e avaliação das propriedades mecânicas e elétricas com distintos polímeros, assim como aumentar a afinidade química com matrizes a partir de diversos métodos de dispersão e funcionalização da carga (SPITALSKY *et al.*, 2010).

A Tabela 3 mostra, resumidamente, algumas aplicações comerciais, lideradas pela indústria automotiva, com o uso de nanocompósitos condutores para fabricar tanques de combustível que dissipam cargas eletrostáticas ou peças que podem ser pintadas pela aplicação de cargas elétricas.

Tabela 3: Nanocompósitos de CNT e suas diversas aplicações

Polímero	Carga	Propriedade	Aplicação
PPO/Nylon	CNT	Condutividade	Automóvel
PETG, PBT, PPS, PC, PP	CNT	Condutividade	Automóvel, eletrônica
EVA	CNT Nanoargila	Retardante de chama	Cabos
Nylon, PC, HIPS, PBT	CNT	Condutividade	Automóvel, eletrônica

Fonte: SPITALSKY *et al.*, 2010.

As propriedades finais do nanocompósito formado por resina epóxi/CNT são em função da interação interfacial entre a carga e a matriz polimérica, que atua como agente de reforço (OSSWALD *et al*, 2006). Para otimizar o contato e interação entre esses componentes é necessário efetuar estudos com diferentes metodologias a fim de melhorar a dispersão da carga e conseqüentemente aumentar o desempenho das propriedades mecânicas dos nanocompósitos (LOPES, 2014).

É preciso enfatizar que nanocompósitos alcançam propriedades melhores quando comparadas ao compósito formado pelos mesmos componentes. Isso acontece em virtude da elevada razão de aspecto das nanocargas em função da estrutura em nanoescalar culminando numa maior área superficial, possibilitando maior interação da partícula com a matriz polimérica (ZARBIN, 2007). Os nanotubos de carbono são bastante utilizados como carga de reforço pela elevada rigidez mecânica e boas propriedades de condutividade térmica e elétrica (PIERSON, 1993).

2.4 AGENTE DE CURA: LÍQUIDO IÔNICO

Os líquidos iônicos (LIs) são sais cujo ponto de fusão na pressão atmosférica é menor do que 100 °C. A maioria desses sais são líquidos à temperatura ambiente (BRENNECKE & MAGINN, 2001). Esses compostos são geralmente sais orgânicos que possuem um ponto de fusão baixo em comparação aos sais inorgânicos. O termo líquido iônico não descarta os compostos que possuem um ponto de fusão mais alto e, ainda que essa descrição esteja associada a sais com fusão abaixo de 373 K, não existe diferença entre os termos sal fundido, termo utilizado para líquidos de alta temperatura, e líquido iônico (MOHAMMAD & INAMUDDIN, 2012; MAKI, SPYCHAJ, PILAWKA, 2012).

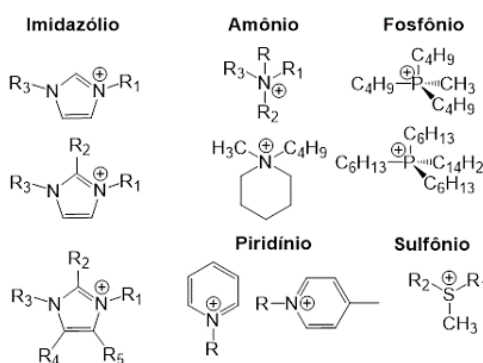
Eles apresentam características exclusivas como pressão de vapor quase inexistente, baixo ponto de fusão, não inflamabilidade e miscibilidade com compostos orgânicos tornando o material ideal para aplicação como lubrificantes na indústria aeronáutica, eletrônica e sistemas de refrigeração, alta estabilidade térmica e por isto são considerados como solventes verdes para diversas aplicações (TORIMOTO *et al.*, 2010).

As propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos são dependentes da natureza e do tamanho dos cátions e ânions que compõem a estrutura química do composto. Os cátions são orgânicos, volumosos, de baixa simetria e com a presença de átomos de nitrogênio ou fósforo com presença de ramificações quase sempre de cadeias alquílicas. A estrutura química dipolar dos LIs admite fácil adsorção pela superfície, devido a presença das ligações de hidrogênio com a superfície (YU *et al.*, 2006, MAKI, SPYCHAJ, ZENKER, 2015).

Existem diversos cátions orgânicos e geralmente com estruturas de baixa simetria. O centro catiônico, quase sempre, apresenta um nitrogênio ou um fósforo positivamente carregado. Os líquidos iônicos apresentam cátions de amônia, sulfônico, fosfônio, imidazólio, picolina, pirrolidino, tiazólio, oxazólio ou pirazólio. A partir da modificação/substituição do cátion, as propriedades do composto são alteradas, principalmente o ponto de fusão, viscosidade, assim como a miscibilidade com outros compostos.

Os seus cátions podem ser agrupados em cinco grupos (AL-JIMAZ, AL-KANDARY, ABDUL-LATIF, 2004; DUPONT, SOUZA, SUAREZ, 2002), cátion heterocíclico de cinco membros, (DUPONT, SOUZA, SUAREZ, 2001) cátion heterocíclico de seis membros de benzeno fundido, (SASTRY *et al.*, 2012) cátions de base de amônio, fosfônio e sulfônico, (CONSORTI *et al.*, 2005) cátion imidazólio funcionalizado e (PÂRVULESCU & HARDACRE, 2007) cátion quiral. A Figura 9 ilustra alguns exemplos de cátions das classes citadas acima.

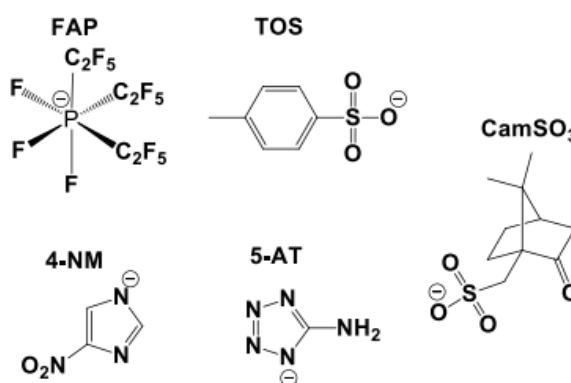
Figura 9: Estruturas químicas gerais de alguns cátions dos líquidos iônicos onde R, R1, R2, R3 e R4 são generalizações para grupos alquila



Fonte: CONSORTI *et al.*, 2005.

Por outro lado, os ânions dos LIs são compostos orgânicos ou inorgânicos com carga negativa deslocada apresentando caráter fracamente básico. Os ânions mais encontrados são os haletos, nitratos, cloroaluminatos, hexafluorofosfatos, tetrafluoroboratos, triflatos, bis(fluorosulfonil)imida e bis(trifluorometilsulfonil)imida. Devido à combinação de diferentes sais orgânicos com distintos ânions classifica líquidos iônicos como materiais capazes de serem aplicados na extração, absorção ou degradação de processos. (HOLBREY & ROGERS, 2003; HUDDLESTON *et al.*, 2001, DUPONT, SOUZA, SUAREZ, 2002). A Figura 10 ilustra alguns exemplos de ânions dos líquidos iônicos.

Figura 10: Exemplos de ânions de líquidos iônicos



Fonte: SPANGE, LUNGWITZ, SCHADE, 2014.

2.4.1 Propriedades dos líquidos iônicos

As propriedades físicas e químicas do líquido iônico, como ponto de fusão, hidrofobicidade, polaridade e miscibilidade podem ser combinadas alterando as estruturas dos cátions e ânions (EARLE & SEDDON, 2000; BRENNECKE & MAGINN, 2001). Essa possibilidade estrutural é uma das principais características desses compostos. Foi observado redução do ponto de fusão com a incorporação de cátions mais volumosos e assimétricos (NGO *et al.*, 2000).

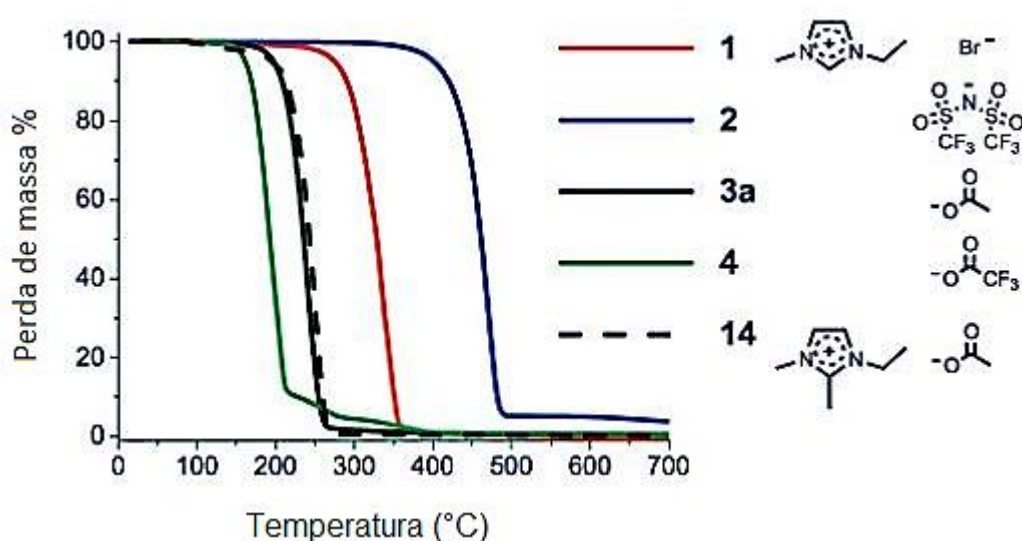
Líquidos iônicos com ânion fluorado, como por exemplo BF_4^- , PF_6^- , são geralmente líquidos a baixas temperaturas, originando estruturas cristalinas ao passo que vai solidificando, produzindo uma cristalização lenta. Experimentalmente, foi observado

que o ponto de fusão reduz de acordo com a seguinte ordem: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ (MOHAMMAD & INAMUDDIN, 2012).

Os ânions de tetrafluorboratos de 1-alkilo, 3-metilimidazol com cadeias com um número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizam sob resfriamento abaixo de -80°C , já para cadeias de $n=12-18$ elas são sólidos à temperatura ambiente com comportamento de cristal líquido (HOLBREY & SEDDON, 1999). Foi observado para os sais de hexafluorofosfato comportamento semelhante. Observou-se também que inúmeros sais de imidazol apresentam características de super-resfriamento, com pontos de congelamento abaixo do ponto de fusão, obtendo frequentemente uma transição vítrea numa faixa de -80 a -100°C (NGO *et al.*, 2000).

As temperaturas de decomposição térmica coincidem com o limite superior da faixa de liquidez, já que a maioria líquidos iônicos não são voláteis. A presença de cátions orgânicos restringe as temperaturas de estabilidade superiores, ocorrendo pirólise em altas temperaturas, entre 350 e 450°C , propiciando o uso desses compostos em materiais para operar em condições extremas de temperatura. A Figura 11 mostra as curvas da termogravimetria de alguns líquidos iônicos (CLOUGH *et al.*, 2013).

Figura 11: Análise termogravimétrica de alguns líquidos iônicos



Fonte: CLOUGH *et al.*, 2013

As viscosidades dos líquidos iônicos à temperatura ambiente variam numa faixa de 10 cP a 500 cP, variando em função da temperatura, pressão e impurezas (HARRIS, WOOLF, KANAKUBO, 2005). A presença de água e solventes orgânicos diminui a viscosidade, enquanto os cloretos aumentam. Dentre estes, a água é encontrada em quase todos os sistemas, diminuindo rapidamente a viscosidade do LI.

A presença de cadeias alquílicas mais longas tornam os sistemas mais viscosos. Um estudo sobre a relação entre a estrutura de LI e viscosidade (OKOTURO & VANDERNOOT, 2004) é importante para selecionar adequadamente o líquido iônico para uma aplicação específica, assim como obter novos materiais. Já foi observado em estudos anteriores que as propriedades elétricas dependem da viscosidade, ao passo que aumenta a cadeia alquílica, aumenta a viscosidade, conseqüentemente reduz a condutividade (UMECKY, KANAKUBO, IKUSHIMA, 2005).

As massas específicas aferidas variam entre 1,12 g/cm³ e 2,4 g/cm³, menos sensível a variações de temperatura, como constatado na literatura (VILA *et al.*, 2006). Ademais, o efeito das impurezas na densidade é menos impactante em comparação a outras propriedades físicas, como por exemplo, a viscosidade. A miscibilidade dos líquidos iônicos na água pode variar em miscibilidade parcial a miscibilidade total. Para ânions pequenos, fazem com que o LI seja solúvel em água, enquanto de grandes ânions, gera hidrofobia (WIDEGREN, LAESECKE, MAGEE, 2005). O problema da água é ser absorvida rapidamente do ambiente. Entre os solventes com maior polaridade, os ésteres apresentam uma solubilidade variável dependendo da natureza do LI.

Já os solventes apolares tendem a ser imiscíveis com os LIs (DOMANSKA & MARCINIAK, 2003). A dissolução do LI em solventes apolares implica na transferência dos íons do líquido iônico para a solução. Diante disso, a estrutura do LI seria responsável pelos diagramas de fases resultantes dessas misturas.

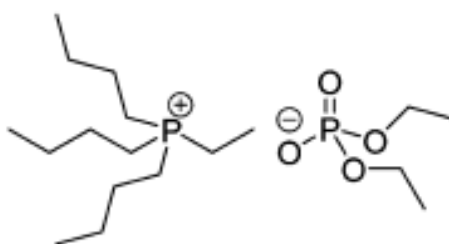
A polaridade do líquido iônico, ϵ_r , leva em conta o comprimento da cadeia alquílica e a natureza do ânion. Portanto, para o mesmo ânion, a polaridade da LI diminui com o aumento da cadeia. Mas a natureza do ânion também tem uma influência importante, o valor de ϵ_r pode ser ajustado por mudanças no cátion e no ânion (WAKAI *et al.*, 2005).

Os líquidos iônicos se tornam um importante aliado para enfrentar os desafios dos processos químicos e do meio ambiente. Eles têm um potencial de revolucionar a utilização de solventes, podendo desempenhar um papel de solventes orgânicos com grande potencialidade ecológica (BRENNECKE & MAGINN, 2001).

2.4.2 Cátion de fosfônio

Em função da grande possibilidade de modificação da estrutura, os líquidos iônicos passaram a ser utilizados em materias à base de resina epóxi, a fim de otimizar a resistência ao desgaste e a fricção, assim como, melhorar a condutividade iônica e, também, atuar como agente de cura (SNEDDEN *et al.*, 2003; SOARES *et al.*, 2015). A Figura 12 ilustra o líquido iônico utilizado nesta tese, dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio.

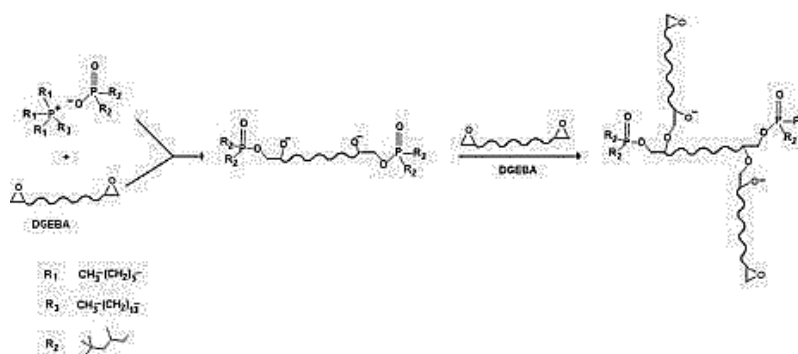
Figura 12: Líquido Iônico dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio



Fonte: NGUYEN *et al.*, 2016.

Na literatura, é possível encontrar trabalhos que apontam que um teor relativamente baixo de LI com base em fosfônio foi capaz de curar matriz polimérica epoxídica, levando a redes com temperatura de transição vítrea entre 90 °C e 150 °C, apresentando excelente estabilidade térmica. É interessante ressaltar que o líquido iônico bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinato de trihexil (tetradecil) fosfônio consegue curar a epóxi à temperatura ambiente. (SILVA *et al.*, 2013). A Figura 13 ilustra a reação de reticulação de resina epóxi utilizando agente de cura, o líquido iônico de fosfônio.

Figura 13: Reação de reticulação da DGEBA utilizando líquido iônico fósforo



Fonte: SILVA et al, 2013.

2.4.3 Aplicações dos líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são bastante utilizados como solventes pela baixa volatilização. Eles têm sido bastantes utilizados como solventes ou atuando como catalisadores (MANTZ *et al*, 2005). Sua capacidade como solventes também tem sido explorada em processos de extração e separação, em função de sua hidrofobicidade (JACQUEMIN *et al.*, 2008) e a sua capacidade de dissolução. Para a indústria de engenharia, existem várias áreas nas quais os líquidos iônicos estão sendo utilizados. Eles também vêm sendo aplicados como materiais ambientalmente sustentável, como solventes verdes (FROOBA, KREMER, LEIPERTZ, 2008):

- **Sistemas de energia solar:** O líquido iônico tem estabilidade térmica superior aos fluidos térmicos convencionais que são utilizados na conversão da energia solar, sendo capaz de armazenar quantidades consideráveis de calor. Diversas características térmicas e de corrosão de vários líquidos iônicos que podem ser usadas neste tipo de aplicação foram investigadas. A aplicação como eletrólitos em células fotovoltaicas também tem sido apresentada (DIMROTH *et al.*, 1963), em função de suas boas propriedades elétricas e sua compatibilidade com a resina epoxídica que é usada na construção dessas células.
- **Indústria eletroquímica:** Existe uma grande quantidade de LIs que pode atuar como potencial eletroquímico, além da boa condutividade elétrica, até 4 V e 10 mS/cm, respectivamente (PIERRE *et al.*, 1996), assim como atuar como eletrólitos de baterias, células de combustível, etc. Existem trabalhos demonstrando que o LI miscível em

água pode ter uma aplicação importante em áreas como eletrocatalise e síntese bioeletroquímica, bem assim como quanto à fabricação de eletrólitos compostos por LI/matriz polimérica (REICHARDT, 2005).

- Cristais líquidos: Apesar de uma ampla quantidade de moléculas termotrópicas tenham sido identificadas, apenas um número limitado de estruturas cristalinas de líquidos iônicos fora estudado (OLIVIER-BOURBIGOU, MAGNA, MORVAN, 2010; FLETCHER & PANDEY, 2004).
- Química analítica: Os líquidos iônicos têm sido utilizados em cromatografia gasosa, cromatografia líquida e eletroforese.
- Plastificantes: A necessidade de plastificantes com propriedades térmicas e de volatilidade que possam ser utilizadas a baixas temperaturas motivou a pesquisa desses compostos, resultando em bons resultados para o poli (metacrilato de metila) (PMMA).
- Dispersantes e surfactantes: Atuando como agentes dispersantes e surfactantes como aditivo na formulação de sistemas de revestimentos (HUDDLESTON *et al.*, 2000).
- Biossensores: Foi recentemente elucidado na literatura que diversos líquidos iônicos são amplamente utilizados como biossensores de substâncias pouco solúveis em água, como pesticidas, fungicidas e drogas ilícitas (LOPES & PÁDUA, 2006).
- Combustível para reatores de uso espacial: A natureza dos LIs vem sendo pesquisada para desenvolver novos materiais com alta densidade energética para que possam ser usados como monoprodutores líquidos para foguetes (DUPONT *et al.*, 2004).
- Mineralogia: A síntese de líquidos iônicos com índice de refração maior que 1,4 permite que sejam usados como fluidos de imersão para o exame de inclusões em gemas e mineralogias (DIETER *et al.*, 1988).
- Lubrificantes: Os líquidos iônicos possuem todas as propriedades que um bom lubrificante necessita, pela baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e baixa temperatura de fluidez (OZAMAR *et al.*, 2003; HARDACRE *et al.*, 2003).

- Comportamento de degradação no meio ambiente: estudos foram feitos sobre o tempo de degradação dos resíduos no meio ambiente. Existem grupos de pesquisa [53-54] que determinaram a ecotoxicologia dos líquidos iônicos [FROOBA, KREMER, LEIPERTZ, 2008; DYMEK *et al.*, 1989; WEINGRTNER, 2008), assim como técnicas de reciclagem e tratamento de resíduos produzidos pelos LIs.
- Atuando como agente de dispersão e agente endurecedor: Os líquidos iônicos atuam como endurecedores para pré-polímeros de epóxi. Os LIs imidazólico (KOWALCZYK & SPYCHAJ, 2003; MAKA, SPYCHAJ, PILAWKA, 2012; BINKS *et al.*, 2018) e de fosfônio foram relatadas como um potencial agente de cura, sem cura prematura, para sistemas baseados em epóxi. Atuando com duplo papel (agente de dispersão/cura) (MAKA, SPYCHAJ, PILAWKA, 2014; MAKA, SPYCHAJ, ZENKER, 2015; SOARES *et al.*, 2016).

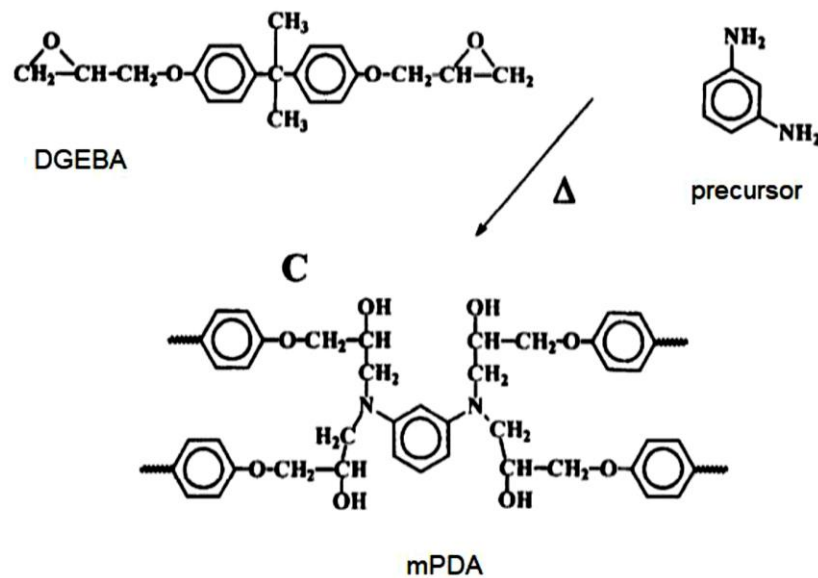
2.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO LÍQUIDO IÔNICO COM ADIÇÃO DO COMPOSTO MCDEA

O composto trata-se de uma amina aromática que é caracterizada quimicamente pela presença de um grupo amino ligado a um anel aromático. A Figura 14 ilustra a estrutura química do MCDEA, 4,4'-metilenobis (3-cloro-2,6-dietilanilina). Possui elevado ponto de ebulição (devido aos anéis aromáticos de sua cadeia e do momento dipolo causado pelo nitrogênio), também é solúvel em água (devido às ligações de hidrogênio que se formam entre o nitrogênio e a água) e possuem estado físico sólido a temperatura ambiente (DYAKONOV *et al.* 1996).

O composto possui resistência química, principalmente contra álcalis e solventes, e resistência ao calor. Possui alta rigidez proveniente da cura em temperaturas muito mais elevadas (> anidrido) por longos tempos de cura. Os produtos obtidos são direcionados para o setor de adesivos, compósitos, laminados, tintas e encapsulantes (PEREIRA, 2016). Em comparação às aminas alifáticas, as aminas aromáticas apresentam maior basicidade e cura mais lenta à temperatura ambiente em função do impedimento estérico causado pelos anéis aromáticos. A reação de cura para aminas se processa em etapas, sendo interrompida no segundo estágio de formação de um polímero linear sólido devido às diferenças de reatividade entre aminas primárias e secundárias.

Diante disso, a cura com aminas aromáticas requer aquecimento em duas etapas: a primeira já ocorre em cerca de 80°C e a segunda, em temperaturas mais altas que podem ocorrer numa faixa de 150 a 200°C (SOARES, *et al.* 2011). A Figura 14 ilustra um mecanismo de cura de epóxi com aminas aromáticas por (DYAKONOV, *et al.*, 1996).

Figura 14: Esquema de reação entre DGEBA e uma amina aromática



Fonte: DYAKONOV *et al.* 1996.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho apresenta como objetivo geral foi verificar a hipótese de que o líquido iônico dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio atua como agente de dispersão dos nanotubos de carbono e o desempenha papel de agente de reticulação na matriz epoxídica sem a cura prematura dos sistemas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar a influência de diferentes métodos de dispersão e no processo de cura por meio das propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas e condutividade elétrica;

- ✓ Verificar o efeito da variação da carga em 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 phr e do teor líquido iônico em 10 e 30phr no preparo dos nanocompósitos e avaliar a influência no processo de cura, assim como nas propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas e a resistência térmica dos materiais;
- ✓ Avaliar o efeito da adição de um outro agente de cura 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina), MCDEA, no comportamento de dispersão dos sistemas com a presença do líquido iônico, assim como verificar a cinética de cura pela presença de outro agente reticulador e o impacto nas propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas e condutividade elétrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para realização dos procedimentos experimentais para obtenção das dispersões e dos corpos de prova para a análise nas caracterizações.

4.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização das análises foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ✓ Reômetro Discovery DHR-1, TA Instruments (IMA/UFRJ);
- ✓ DMA – Analisador dinâmico-mecânico, Q800, TA instruments (IMA/UFRJ);
- ✓ AC - Analisador de Impedância, corrente alternada, SI 1260, Solartron, e Interface dielétrica 1296, Solartron (IMA/UFRJ);
- ✓ DC - Equipamento de medidor de alta resistência da Agilent (modelo 4339B), corrente contínua (IMA/UFRJ);
- ✓ MO - Microscópio óptico AxioCamMRc, Zeiss (IMA/UFRJ);

- ✓ TEM – Microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI (CENABIO/UFRJ);
- ✓ MEV - Microscópio eletrônico de varredura – Tescan, VEGA III (COPPE/PEEM);
- ✓ DSC – Calorímetro diferencial de varredura, modelo 204-F1, Netzsch (IMA/UFRJ);
- ✓ FTIR – Espectrofotômetro de infravermelho, Nicolet 6700 FT-IR Spectrometer, Thermo Scientific (IMA/UFRJ);
- ✓ TGA – Análise Termogravimétrica, TGA Q-50, TA Instruments Inc (IMA/UFRJ),
- ✓ Vidrarias em geral;
- ✓ Moldes de silicone;
- ✓ Placa de aquecimento e agitação;
- ✓ Agitadores magnéticos;
- ✓ Sonicador;
- ✓ *Speedmixer*;
- ✓ Ultramicrótopo;
- ✓ Balança Analítica – XS 205 – Mettler Toledo;
- ✓ Estufa com circulação forçada de ar, Ventcell;
- ✓ Politriz – modelo aropol 2V –Arotec.

4.2 COMPONENTES QUÍMICOS

Para a obtenção das dispersões e dos corpos de provas foram utilizados os seguintes reagentes:

- ✓ Resina epóxi – diglicidil etér de bisfenol A (DGEBA), YD128, (viscosidade = 12.6 Pa.s), Aditya Birla Chemicals (Tailândia);
- ✓ Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), NC7000; Nanocyl, Nanocyl (Bélgica);
- ✓ Líquido iônico – Tributyl(etill) -fosfônio dietilfosfato, Cyphos 169, Cytec Inc;
- ✓ Acetona P.A., VETEC;
- ✓ MCDEA - 4,4'-metilenobis(3-cloro-2,6-dietilanilina), Lonza, MM=380g/mol, PF = 92°C.

4.3 METODOLOGIA

Este capítulo traz a metodologia utilizada para preparo das dispersões de Epóxi/CNT/LI, Epóxi/CNT/MCDEA, assim como as caracterizações. Na primeira etapa foram preparados sistemas com 1,0 phr de CNT curados com 10 phr de LI, a segunda etapa foi preparada com sistemas variando o teor da carga em 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 phr de CNT curados com 10 e 30 phr de LI. A terceira etapa foi preparada dispersões com 1,0 phr de CNT, variando o teor de LI, adicionando 54 phr do composto MCDEA.

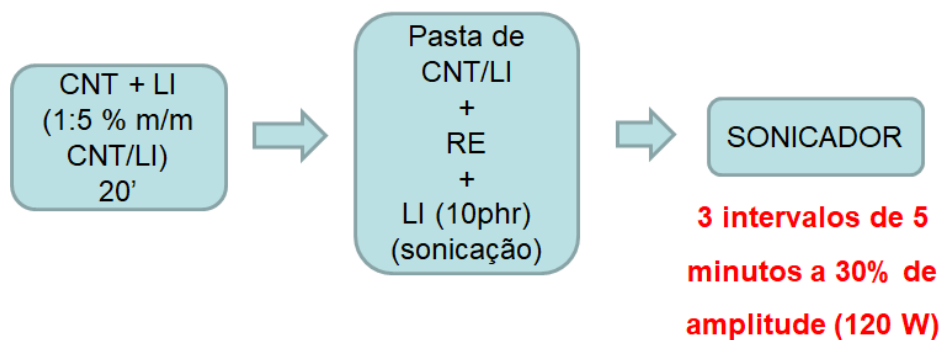
4.3.1 Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/CNT/LI

A primeira etapa da tese foi estudar métodos de dispersão para este tipo de sistema, e avaliar por meio das caracterizações, o método ideal de dispersão a partir do uso do líquido iônico como o agente de dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica epoxídica. Os nanocompósitos ER/MWCNT foram preparados contendo 1,0 phr de CNT e foram curados com 10 phr de líquido iônico em relação à resina epóxi. Distintos métodos de dispersão foram utilizados para preparar os nanocompósitos. Para a metodologia empregando o sonicador, a mistura utilizou 3 intervalos de 5 minutos a 30% de amplitude (120 W). Para a dispersão usando o misturador de alta velocidade, *speed mixer*, as misturas foram obtidas a 3000 rpm durante 5 minutos e depois, também, a 3000 rpm durante mais 2,5 minutos, totalizando 7,5 minutos de mistura.

Todas as dispersões foram vertidas em moldes de silicone e submetidas ao seguinte protocolo de cura: 80°C por 2h, 120°C por 3h e 200°C por 2h (NGUYEN *et al.*, 2016). Os diferentes métodos de dispersão são descritos da seguinte forma:

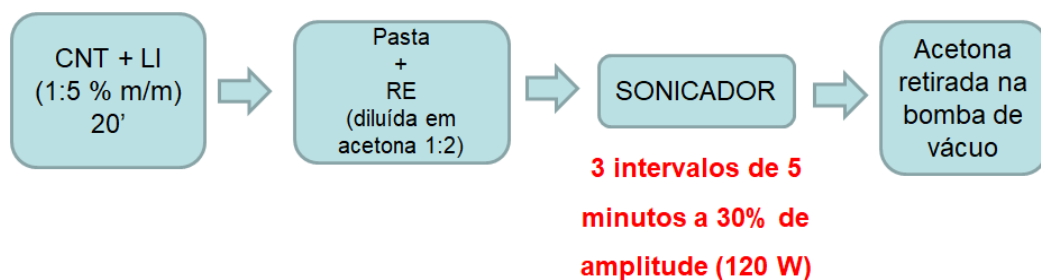
Método A

O nanotubo de carbono foi misturado com o LI, durante 20 minutos, numa proporção em massa de 1: 5 % em massa, formando uma pasta. Esta pasta resultante foi misturada com a resina epóxi e uma quantidade adicional de IL sob sonicação, totalizando 10 phr de IL relacionado a ER.



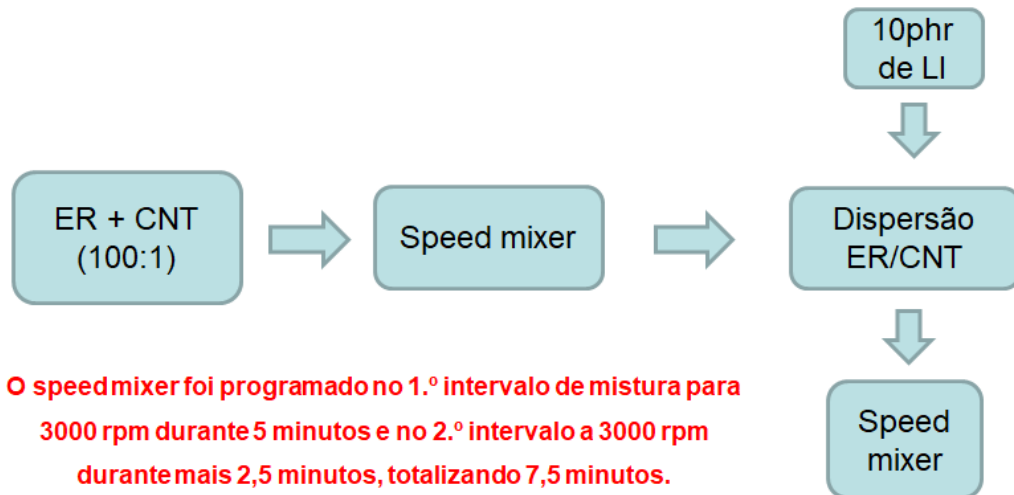
Método B

O nanotubo de carbono foi misturado com o IL a partir do método A, para obtenção da pasta. Em seguida, a resina foi diluída com acetona (1:2% em peso) e adicionada à pasta e o sistema foi submetido à sonicação. A acetona foi removida sob vácuo e em seguida foi acrescentado ao sistema, uma quantidade adicional de LI para completar a proporção em peso de ER/IL de 100:10 phr.



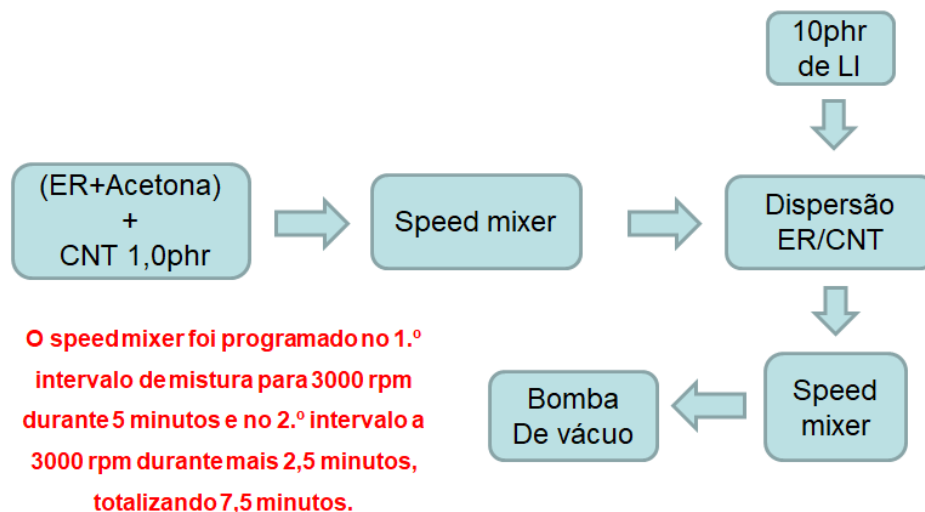
Método C

O nanotubo de carbono foi previamente adicionado à resina epóxi, numa proporção ER/CNT=100:1 phr, e a dispersão foi realizada no *speed mixer*. Em seguida, adicionou-se 10 phr de LI e dispersou-se novamente no misturador de alta velocidade. Assim, totalizando um intervalo de 15 minutos.



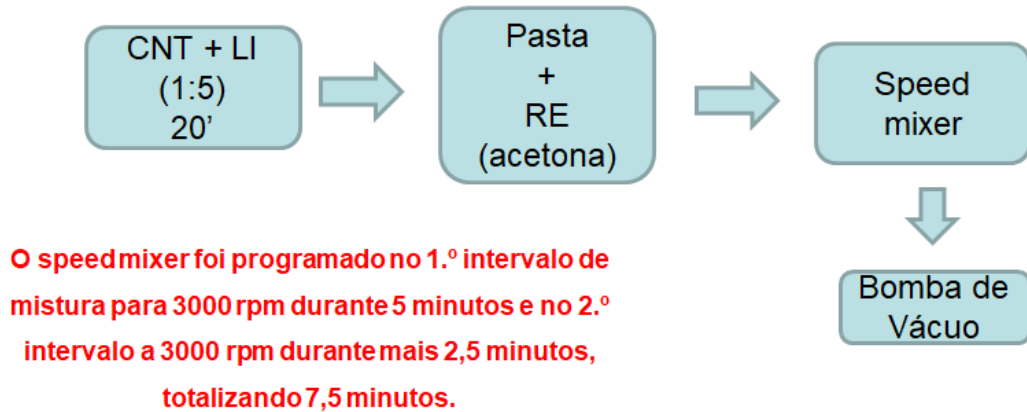
Método D

O nanotubo de carbono foi previamente adicionado à resina epóxi, na presença de acetona, numa proporção 1:2% em peso, e a dispersão foi realizada no *speed mixer*, de acordo com o Método C. Em seguida, a dispersão foi deixada sob vácuo para remoção da acetona.



Método E

Para obtenção da dispersão, foi empregado o método D, entretanto os nanotubos de carbono foram previamente misturados com o LI, numa razão de massa = 1: 5 % em massa, em um graal com o auxílio de um pistilo, por 20 minutos.

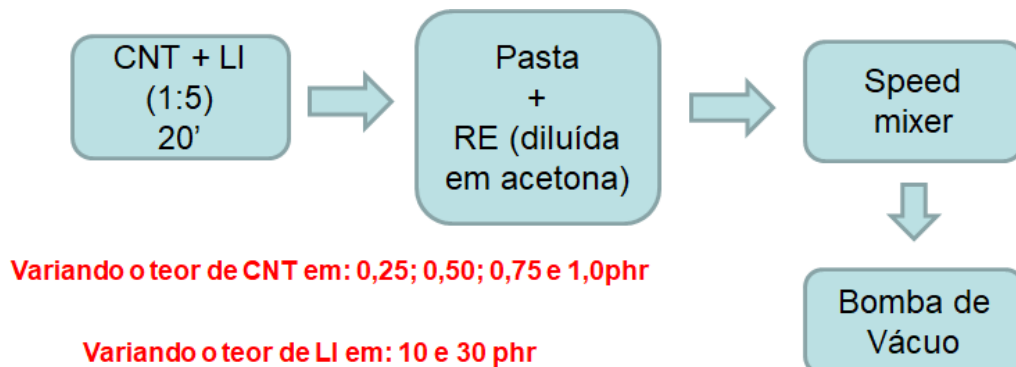


4.3.2 Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/MWCNT/LI, variando o teor de CNT e LI

A primeira etapa da tese, permitiu obter a metodologia ideal para dispersar o sistema formado por ER/CNT, com o líquido iônico de íon fosfônio. O método E foi utilizado nesta etapa por ter obtido as melhores propriedades dinâmico-mecânicas.

O protocolo de cura foi modificado para 80 °C por 2h, 120 °C por 3h e 200 °C por 3h, a fim de otimizar as propriedades finais do material.

Nessa segunda etapa, foi estudado o comportamento dos sistemas perante variação do teor da carga e do líquido iônico. Sendo, a variação a carga em 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 phr, e para LI em 10 e 30phr.



4.3.3 Preparo das dispersões dos nanocompósitos de ER/MWCNT/LI/MCDEA

Na terceira etapa da tese, variou-se o agente de cura, mantendo a concentração da carga em 1,0phr, acrescentando 54phr de MCDEA (SOARES *et al.*, 2011).

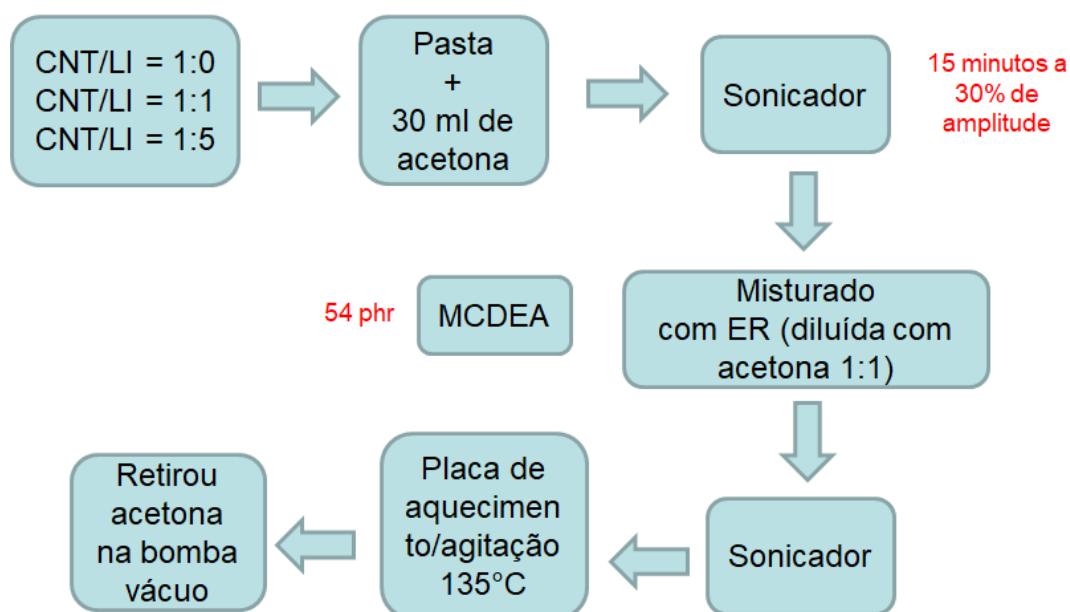
A razão da concentração de 1,0 phr de CNT e 10phr de LI nesta terceira etapa, foi em função desse material ter obtido os melhores resultados nas caracterizações, dentre as outras concentrações. Diante disso, buscou-se avaliar o comportamento com este outro agente de cura no sistema.

Foram preparadas as dispersões com 1,0 phr de CNT dispersos na matriz epóxi com 10 phr líquido iônico atuando, principalmente, como agente de dispersão e o MCDEA (54phr) atuando como agente de cura, variando as seguintes proporções de CNT/LI % em massa. Foram feitas pastas no graal com auxílio do pistilo nas seguintes proporções CNT/LI (1:0, 1:1, 1:5), em %massa.

As pastas foram maceradas no graal durante 20 minutos. Em seguida foram misturadas com 30 ml de acetona e levadas ao sonicador por 15 minutos a 30% de amplitude. Foi adicionada resina epóxi diluída com acetona (1:1 % peso) e os sistemas foram novamente sonicados por 15 minutos a 30% de amplitude.

Os tubos de dispersão foram levados para a placa de aquecimento e agitação, onde agente de cura MCDEA foi adicionado, lentamente, sob aquecimento de 135°C.

A acetona foi retirada na bomba à vácuo.



4.4 CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo traz os equipamentos utilizados nas caracterizações dos sistemas.

4.4.1. Análise Reológica

As amostras não curadas foram submetidas à análise reológica para avaliar o impacto de distintos métodos de dispersão, com 1,0 phr de nanotubos de carbono e 10 phr de líquido iônico, dispersos em resina epóxi, utilizando sonicador, *speed mixer*, assim como o efeito da acetona sobre a viscosidade complexa, η^* . A segunda etapa do estudo foi variar o teor de CNT em 0,25; 0,50, 075 e 1,0 phr, assim como o líquido iônico em 10 e 30phr, seguindo a metodologia ideal estudada na primeira parte. E a terceira etapa, avaliou a viscosidade do sistema para 1phr de CNT, 10phr de LI e 54 phr de MCDEA. Todas as misturas foram avaliadas num reômetro Discovery DHR-1, da TA Instruments Inc., equipado com uma geometria de placa paralela descartável (25 mm) e um *gap* de 1,0 mm. As medidas foram realizadas a 25 °C, em modo oscilatório na faixa de frequência de 0,1 a 100 rad/s e deformação de 1%, garantindo o regime de viscoelasticidade.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi observada por um microscópio JEOL 1200EX, trabalhando a 80 kV. As amostras foram criogenicamente fraturadas em nitrogênio líquido e ultramicrotomizadas com espessura de cerca de 40 a 50 nm em um equipamento Leica usando faca de diamante.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia observada dos nanocompósitos de 1phr de CNT para 10 e 30phr de LI, foi por meio de um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, VEGA III, operando a 15 kV. As amostras foram criogenicamente fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com uma fina camada de ouro.

4.4.4 Condutividade Elétrica de corrente alternada (AC)

Para determinação da condutividade AC dos sistemas curados foi utilizado um analisador de impedância (fase de ganho Solartron 1260) com interface para uma interface dielétrica (Solartron1296), com o objetivo de estudar o efeito do método de dispersão nas redes condutoras. As medidas foram realizadas a 25°C de 0,1 Hz a 10 MHz, com tensão oscilante de 500mV e eletrodos de 25 mm de diâmetro. As amostras possuíam 1,0 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e foram metalizadas com uma camada fina de ouro para otimizar o contato.

4.4.5 Condutividade Elétrica de corrente contínua (DC)

A condutividade elétrica de corrente contínua foi obtida em um equipamento de medidor de alta resistência da Agilent (modelo 4339B), composto de duas sondas com eletrodos de 25 mm de diâmetro e amostras com 1 mm de espessura metalizadas com uma camada fina de ouro para otimizar o contato. Foram feitas triplicatas das medições para cada amostra à temperatura ambiente.

4.4.6 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As medidas de análises dinâmico-mecânicas foram realizadas num equipamento de DMA Q800 da TA Instruments Inc, com frequência fixa de 1,0 Hz a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. O teste foi realizado com a garra cantilever e 0,1% de deformação. O objetivo da análise foi observar o impacto dos diferentes métodos de dispersão sobre o módulo de armazenamento e tanDelta., com 1,0 phr de carga e 10phr do LI, que atuou como agente de dispersão e de cura. Foi utilizado, também, para avaliar o impacto da variação da carga, do teor do líquido iônico e a variação do agente de cura, MCDEA, sobre o módulo de armazenamento e a tanDelta. A Tg foi obtida, por convenção, do pico máximo das curvas de tanDelta.

4.4.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi empregada para o acompanhamento do processo de cura dos sistemas com o agente de cura LI e MCDEA na matriz epoxídica. As análises por DSC foram realizadas no equipamento DSC 204F1 da Netzsch Leading Thermal Analysis, com amostras com cerca de 8 mg, sob atmosfera de nitrogênio, sendo realizados dois ciclos térmicos no modo dinâmico.

As condições de análise foram:

- Aquecimento de – 30 até 360°C com taxa de aquecimento de 10°C/min com fluxo de nitrogênio;
- Fluxo de N₂: 70ml/min

4.4.8 Espectroscopia infravermelho (FTIR)

A técnica foi empregada utilizando o método da pastilha de KBr, com o intuito de acompanhar as modificações estruturais químicas da resina epóxi decorrentes da reação de reticulação, e assim a determinação da conversão de grupos epóxidos através do acompanhamento dos espectros de FTIR no equipamento espectrofotômetro Nicolet Thermo Scientific, modelo iS-50, resolução de 4 cm⁻¹, faixa 400 a 4000 nm.

Os discos de KBr, com cerca de 1,0 cm de diâmetro foram preparados seguindo uma metodologia padrão, pressionados com um sistema ligados à uma bomba. Uma pequena alíquota de cada amostra de 1phr de CNT para 10 phr e 30 phr de LI foram inseridas entre dois discos de KBr e, consecutivamente, foram submetidos a tratamentos térmicos em intervalos de 15 minutos com as temperaturas do protocolo de cura desse líquido iônico, com a finalidade de acompanhar a cura pelos espectros, em degraus mais curtos de tempo.

A reação de cura da resina epóxi foi observada através da análise da banda de absorção dos grupos epóxidos em torno de 916 cm⁻¹, cuja intensidade diminui ao longo do processo de cura. A alteração da outra banda, 1120cm⁻¹, é correspondente à polimerização com a formação de eterificação, conforme abertura do anel epoxídico. A Equação 1 utilizada no cálculo de conversão dos grupos epóxido foi desenvolvida por BRESSERS & GOUMANS, 1987.

Equação 1: Equação de conversão dos grupos epóxidos

$$X\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100$$

Fonte: BRESSERS & GOUMANS, 1987

Onde, X é a conversão de grupos epóxidos, A_0 é a razão entre as áreas dos picos relativos às absorções da ligação C–O no grupo epóxido e ligação C–O do éter de referência, A_{916}/A_{1120} , na temperatura $T=25^\circ\text{C}$. A_t é a razão entre as áreas dos picos relativos as absorções da ligação C–O no grupo epóxido e C–O do éter de referência, A_{916}/A_{1120} , na temperatura $T=T$.

4.4.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um TGA Q-50, da TA Instruments Inc, em atmosfera de N_2 , faixa de temperatura de 30 a 700°C , com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

As análises foram realizadas com o intuito de avaliar a degradação térmica e o impacto da carga e do líquido iônico das amostras de 1,0 phr de CNT para 10 e 30phr de LI, assim como com a resina sem a carga, somente com o agente de cura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados da primeira etapa da tese, a influência da metodologia de dispersão sobre as propriedades reológicas e o processo de cura para as propriedades dinâmico-mecânicas, morfológicas e de condução elétrica em sistemas formados por nanocompósitos de resina epóxi com 1,0 phr de nanotubos de carbono, curados com 10phr de líquido iônico de fosfônio.

A segunda etapa da tese foi discutindo o comportamento dos sistemas a partir da variação da carga de CNT e a variação do teor do agente de cura, LI, por meio das análises das propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas, morfológicas associadas ao processo de cura acompanhados pelo FTIR e DSC e TGA.

A terceira etapa da tese foi o uso de outro agente de cura, MCDEA, mantendo o LI como agente de dispersão, e o comportamento preponderante de reação de cura deste composto sobre o líquido iônico, por meio das caracterizações das propriedades reológicas, dinâmico-mecânicas, condutividade elétrica e DSC.

5.1 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMPÓSITOS DE ER/CNT/LI

Neste capítulo foi discutido o efeito de distintas metodologias de dispersão de 1,0 phr de CNT na resina epóxi com 10 phr do LI, atuando como agente de cura e de dispersão. Consta na literatura que o teor 10 phr de líquido iônico com resina epóxi contribuiu para o processo de desaglomeração de CNT (FUKUSHIMA *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2008) otimizando o processo de dispersão na matriz epoxídica (HAMEED *et al.*, 2013; PEREIRA & SOARES, 2016; SOARES *et al.*, 2016)

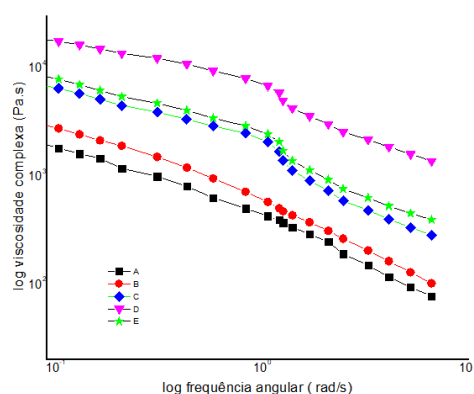
5.1.1 Análise Reológica

Foi feito um estudo reológico das condições de processamento na dispersão dos nanotubos de carbono para sistemas de ER/LI do qual foi avaliado o método ideal de dispersão. A Figura 15 ilustra a viscosidade complexa das diferentes dispersões não curadas de ER/CNT/LI em função da frequência angular. Diferentes metodologias de mistura foram empregadas, com o uso do sonicador (métodos A e B) e uso de *speed mixer* (métodos C, D e E). Todas as dispersões apresentaram discreta diminuição da viscosidade complexa com o aumento da frequência, principalmente em frequências mais altas, caracterizando um comportamento pseudoplástico. Para os sistemas preparados com o uso do sonicador, estas apresentaram menores viscosidades em comparação às dispersões que foram misturadas com o *speed mixer*. Isso pode ser atribuído ao melhor processo de desaglomeração dos CNTs em função das altas forças de cisalhamento provocada pelo processo de mistura no *speed mixer*, resultando assim na formação de três redes tridimensionais da carga dentro da matriz epóxi, influenciando positivamente na viscosidade dessas dispersões, ou seja, otimizando o processo de interação da carga com a matriz polimérica. O uso do solvente, acetona, durante a mistura resultou em dispersão com maior viscosidade. De acordo com a literatura, o solvente diminui a viscosidade do sistema, contribuindo para uma dispersão mais efetiva (WANG *et al.*, 2012; KIM, LEE, PARK, 2009).

Para as dispersões que utilizaram os métodos D e E, com o auxílio do *speed mixer*, o método E, cujo preparado com uma prévia mistura de CNT em LI resultando numa “massa” apresentou menor viscosidade. Neste caso, o líquido iônico, por ser um composto de baixa massa molar e estar localizado na interface matriz, atuou como um plastificante reduzindo a resistência de fluxo.

Os valores de viscosidade dos sistemas não curados preparados com líquido iônico à base de fosfato utilizados neste trabalho foram maiores quando comparados a sistemas similares preparado com LI baseado em fosfinato (SOARES *et al.*, 2016). Esse comportamento pode ser atribuído à melhor dispersão devido a menor reatividade deste líquido iônico, permitindo empregar condições de dispersão mais severas sem cura prematura do sistema. Diante disso, um melhor resultado no grau de dispersão pode ser alcançado.

Figura 15: Viscosidade complexa versus da frequência angular para os sistemas não curados de ER/CNT/LI dos métodos A, B, C, D e E



Fonte: Autora.

5.1.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

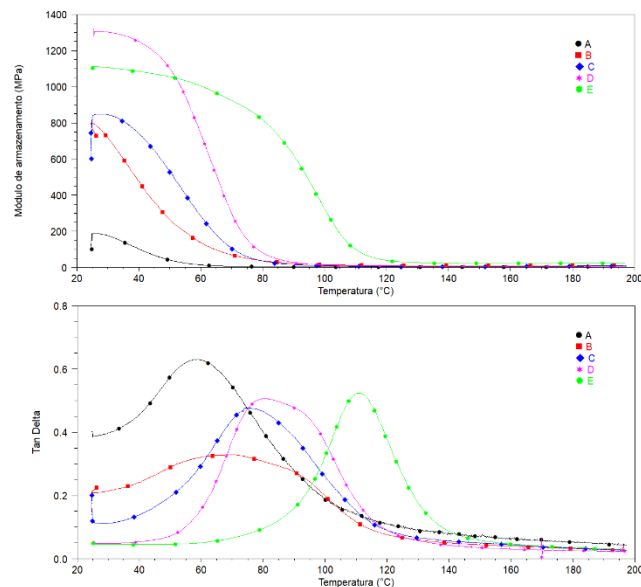
O efeito das condições de mistura nas propriedades dinâmico- mecânicas dos compósitos formados por ER/CNT/LI curados e estudados em termos de módulo de armazenamento e tanDelta. Os resultados das análises estão apresentados na Figura 16. As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram estimadas a partir dos picos da curva de tanDelta. O módulo abaixo da T_g está relacionado com a rigidez dos sistemas, enquanto acima da T_g pode estar relacionado com o efeito de reforço, causado pela presença da carga, como também, a densidade de reticulação da resina.

O módulo de armazenamento e a temperatura de transição vítrea foram fortemente influenciados pelas condições de processamento.

O compósito preparado usando sonicador sem o auxílio da acetona apresentou o menor módulo e menor Tg (método A). Provavelmente, este método não foi eficiente para desmembrar os agregados de CNT em função da alta viscosidade do meio. Diante disso, parte do líquido iônico ou epóxi deve ter sido confinado dentro destes agregados da carga e, assim, não participaram do processo de cura, ocasionando uma diminuição da densidade de reticulação.

A combinação de acetona ao misturador *speed mixer* com a prévia preparação da mistura de CNT com LI em um graal (método E), resultou em um aumento significativo nos valores de módulo, principalmente acima de Tg, assim como a temperatura de transição vítrea. Estes resultados sugerem que a mistura prévia de CNT com LI favoreceu a desagregação do CNT e a formação de uma rede tridimensional física mais densa, aumentando assim o efeito de reforço da carga. Além disso, o LI na interface matriz contribuiu para uma melhor interação entre eles, resultando em maior valor de Tg e do módulo na região borrachosa.

Figura 16: Módulo de armazenamento e Tan Delta versus frequência para os diferentes métodos A, B, C, D e E

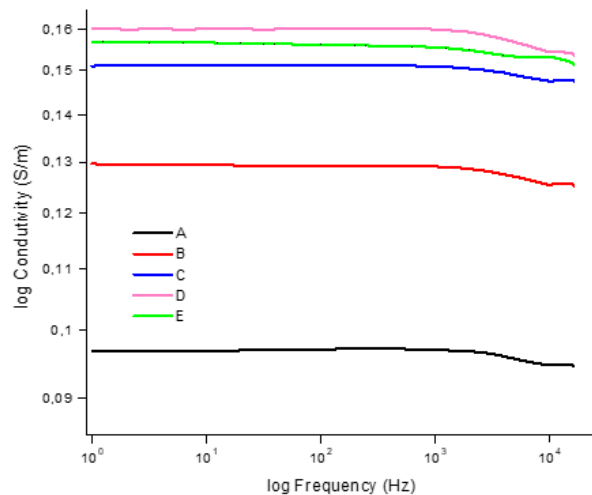


Fonte: autora.

5.1.3 Condutividade elétrica corrente alternada (AC) e condutividade de corrente elétrica contínua (DC)

A condutividade elétrica de corrente alternada (AC) em função da frequência para os sistemas ER/CNT curados com o líquido iônico é ilustrada na Figura 17. Em todas as amostras foram feitas 3 medidas e os valores de condutividade ficaram em torno de 0,10 a 0,16 S/m e não dependeram da frequência, inclusive em alta frequência, 10^4 Hz, evidenciando um comportamento condutivo. Embora todos os valores de condutividade permaneçam dentro do erro experimental, é possível supor que os sistemas D e E apresentaram maior condutividade, provavelmente devido à melhor dispersão obtida com o uso de *speed mixer* e acetona culminando num melhor caminho para a percolação elétrica.

Figura 17: Condutividade AC versus frequência para os métodos A, B, C, D e E



Fonte: Autora.

As condutividades AC e DC dos nanocompósitos estão resumidas na Tabela 4. Embora as metodologias de preparo das amostras tenham sido bastante diferentes, a variação dos valores de condutividade DC e AC dessas amostras permaneceram dentro do erro experimental, indicando que a presença de solvente ou os métodos de mistura não afetaram significativamente a condutividade. Isso, provavelmente devido à quantidade de CNT que deve estar além do limiar de percolação.

Tabela 4: Dados de condutividade DC e AC

Métodos	Condutividade DC (S/m)	Condutividade AC (S/m)
A (sonicador)	$0,097 \pm 0,003$	$0,09 \pm 0,02$
B (sonicador) - Acetona	$0,127 \pm 0,020$	$0,12 \pm 0,03$
C (speed mixer)	$0,151 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,02$
D (speed mixer) - Acetona	$0,148 \pm 0,004$	$0,16 \pm 0,01$
E (speed mixer) - Acetona	$0,146 \pm 0,020$	$0,16 \pm 0,02$

Fonte: autora.

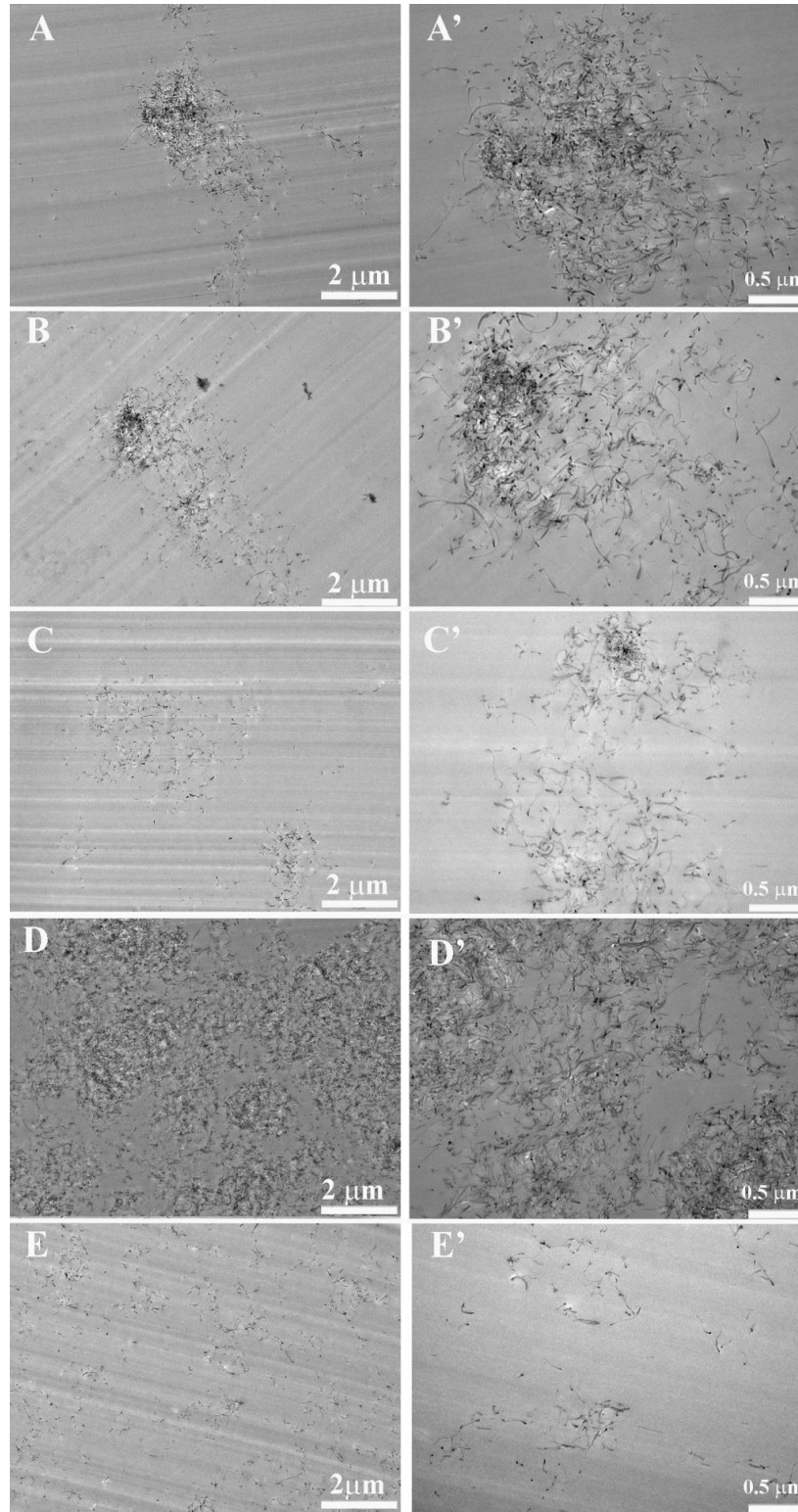
5.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A morfologia dos nanocompósitos curados fornece informações mais precisas sobre o estado de dispersão da CNT na matriz epoxídica. A Figura 18, ilustra as imagens do TEM dos nanocompósitos em função das condições de processamento. Os sistemas dispersos com sonicador, métodos A e B, exibiram morfologia bastante semelhante, caracterizada por agregados de CNT. No método B foi possível observar formação de agregados levemente menores, cujo preparo de mistura contou com a presença da acetona.

A utilização do *speed mixer* reduziu a quantidade de agregados. Em relação aos Métodos C e D, o método de dispersão D, cujo utilizou acetona em seu processo de mistura, apresentou uma rede física de CNT mais densa. Essa morfologia pode ser associada à maior viscosidade encontrada para este sistema, ocasionada pela melhor interação da carga com a matriz.

O melhor estado de dispersão de CNT foi alcançado para o sistema preparado pelo Método E, em que a carga foi primeiramente misturada com LI, resultando numa massa seguida pela dispersão com ER diluída em acetona utilizando o o *speed mixer*, cuja alta força de cisalhamento, otimizou a dispersão, alcançando uma mistura mais homogênea com agregados de menores tamanhos. Esse recurso pode ser melhor observado nas imagens com maior ampliação.

Figura 18: TEM dos nanocompósitos CNT/RE/LI em função dos diferentes métodos de dispersão A, B, C, D e E. As microscopias A', B', C', D' e E' são os mesmos materiais obtidos com maior ampliação



Fonte: autora.

5.2 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMPÓSITOS DE ER/CNT/LI, VARIANDO O TEOR DA CARGA CNT E DE LÍQUIDO IÔNICO

Neste capítulo foi discutido o efeito da variação do teor da carga em 0,25; 0,50, 0,75 e 1,0phr de CNT, assim como o efeito do impacto do processo de cura, variando o teor de líquido iônico em 10 e 30phr.

O protocolo de cura foi alterado no último degrau do tratamento térmico, aumentando o tempo para 3h para a temperatura de 200°C, com a finalidade de otimizar as propriedades dinâmico-mecânicas.

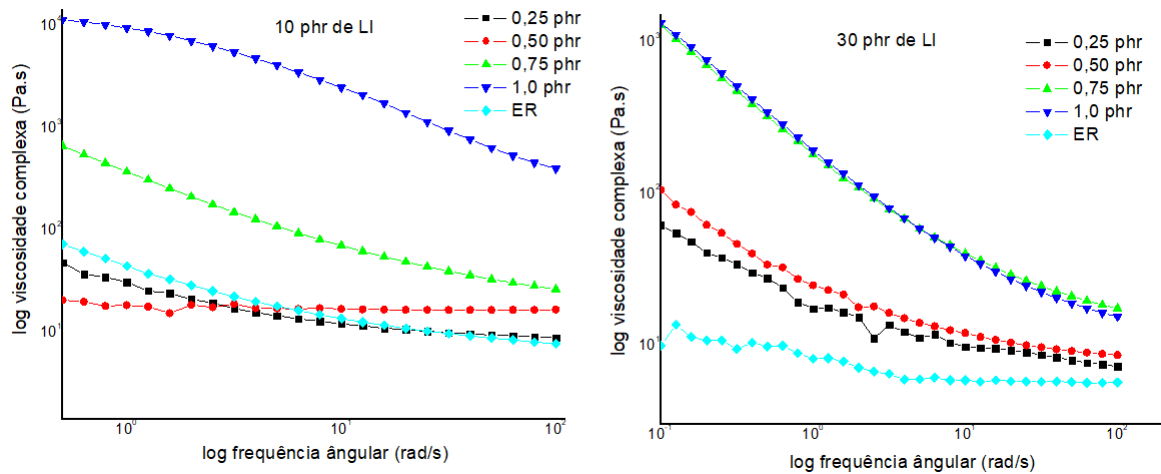
5.2.1 Análise Reológica

A Figura 19 ilustra a dependência da viscosidade complexa com a frequência angular dos compósitos ER não curados com 10 phr e 30 phr de LI em função do teor de CNT. Aumentar o teor de CNT, resultou no aumento da viscosidade, devido à presença das partículas rígidas da carga.

A viscosidade dos compósitos curados com 30 phr de LI apresentaram valores ligeiramente superiores aos curados a 10 phr, até o teor de 0,75 phr de LI. Esse comportamento pode ser atribuído a uma melhor dispersão da carga e um aumento da interface carga-matriz, contribuindo para uma melhor interação entre eles.

Para a dispersão carregada com 1,0 phr de CNT, a viscosidade do sistema com 10 phr de LI tornou-se significativamente maior comparado ao sistema com 30 phr de LI. Neste caso, a maior quantidade de LI contribuiu para uma diminuição da viscosidade.

Figura 19: Viscosidade complexa versus frequência angular para diferentes teores de CNT para 10 e 30 phr de LI em matriz epóxi



Fonte: autora.

5.2.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

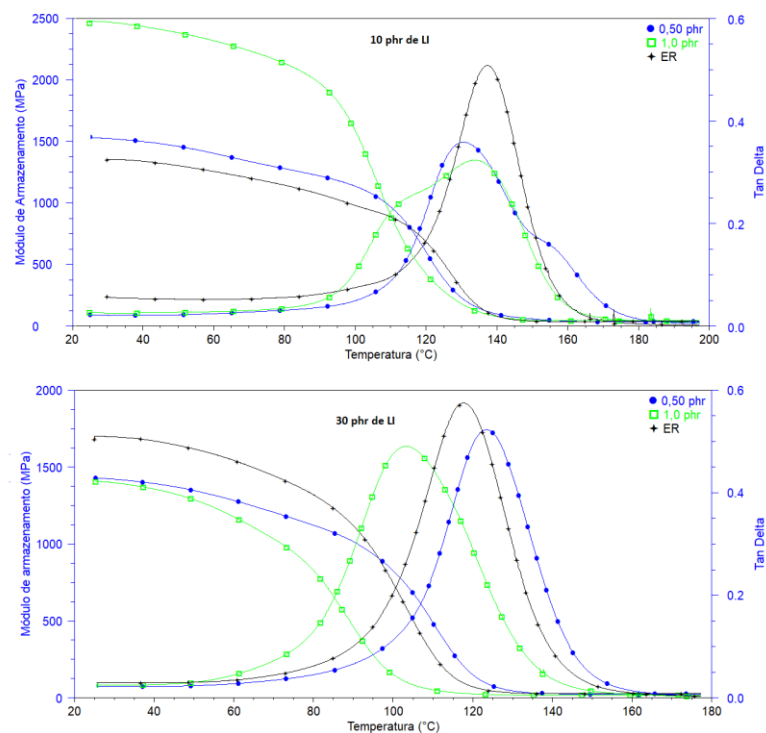
O efeito do teor de CNT nas propriedades dinâmico-mecânicas dos sistemas formados por ER/CNT/LI está ilustrado na Figura 20.

Devido à baixa reatividade desse LI no processo de pós-cura dessas amostras, o degrau de 200°C foi realizado por 3 h. A amostra de epóxi curada com 10 phr de LI apresentou Tg superior a curada com 30 phr de LI, o que pode ser atribuído ao efeito plastificante/lubrificante de LI quando em maior proporção.

Os compósitos curados com 10 phr de LI apresentaram valores de módulo de armazenamento mais altos que a amostra de RE pura na região vítrea, evidenciando o efeito reforçador da carga. O tanDelta da amostra com 0,5 phr de CNT apresentou um pico de relaxamento com valor de Tg inferior a amostra ER/LI pura, provavelmente devido à presença de volume livre na matriz. Com a maior quantidade de CNT (1,0 phr), resultou em compósitos com amplo pico de relaxamento, sugerindo a presença de fases com diferentes densidades de reticulação. Este comportamento pode ser atribuído à dispersão heterogênea do material devido à maior viscosidade neste sistema, assim como a presença de volume livre.

Os compósitos curados com 30 phr de LI apresentaram valores do módulo de armazenamento ligeiramente inferiores ao da ER/LI, provavelmente devido a um efeito de diluição do LI em proporção maior. O líquido iônico envolve as partículas de CNT e com isso minimiza a formação de agregados responsáveis pela rigidez do sistema. Aumentando a quantidade de carga no sistema de 30phr, a Tg diminuiu. Para o sistema de 0,50 phr de CNT, a maior quantidade de LI resultou em uma melhor dispersão da carga na matriz epóxi contribuindo para o aumento da Tg. No entanto, o aumento do teor de carga para 1,0 phr, resultou numa agregação das partículas de CNT, causando um confinamento de epóxi, reduzindo a densidade de reticulação. Além disso, a presença de volume livre também induziu uma diminuição nos valores de Tg para o sistema com maior quantidade de carga.

Figura 20: Propriedades mecânicas dinâmicas em função da temperatura para ER/CNT/ LI curadas com 10 e 30 phr de LI, em função do teor de CNT



Fonte: autora

5.2.3 Condutividade elétrica corrente alternada (AC) e condutividade de corrente elétrica contínua (DC)

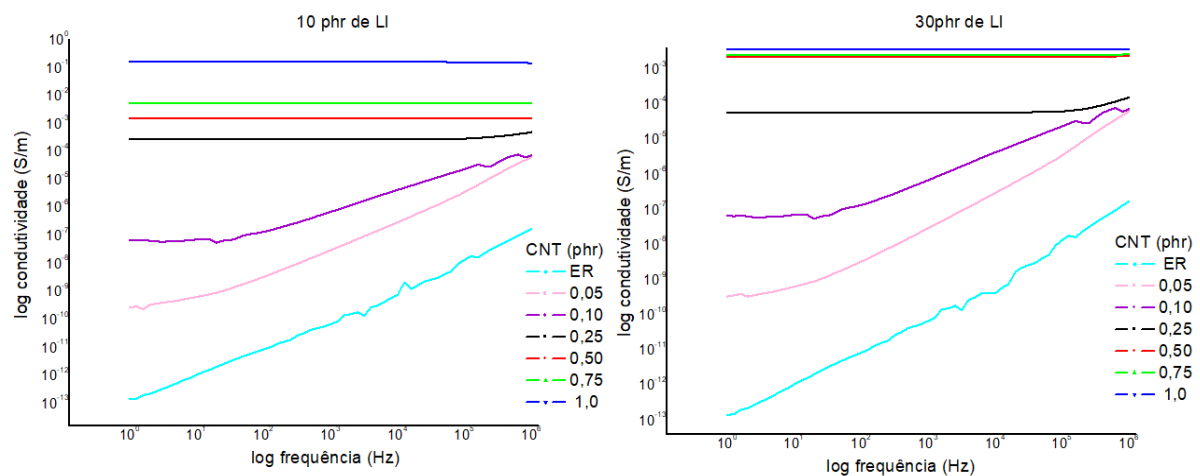
A Figura 21 apresenta os gráficos condutividade de corrente alternada (AC) versus frequência para o ER/CNT/LI redes curadas com 10 e 30 phr de LI. Os sistemas sem

a presença da carga, curados com 10 e 30 phr de LI, apresentaram baixa condutividade na faixa de baixa frequência com uma dependência linear com frequência, característica típica de materiais isolantes e segue a lei universal de Jonscher, para a condutividade dependente da frequência de sólidos.

A adição de 0,25 phr de CNT em sistemas curados com 10 ou 30 phr de LI, respectivamente, resultou em um aumento significativo na condutividade. Além disso, a condutividade tornou-se independente da frequência até valores muito altos de frequência, evidenciando um comportamento condutor. Esses resultados indicam que o limiar de percolação deve corresponder a uma concentração de CNT abaixo desses valores.

Aumentando a quantidade de CNT, resultou em um aumento de condutividade. O composto ER/CNT/LI com 1,0 phr de CNT, exibiu um alto valor de condutividade, em torno de 0,20 S/m quando curado com 10 phr de LI. Esse valor diminuiu para 0,004 S/m para o sistema curado com 30 phr de IL, o que pode ser atribuído a um efeito de diluição da LI em maior proporção. Além disso, maior quantidade de LI nessas amostras também deve aumentar a quantidade desse composto na interface, reduzindo o contato entre os CNTs, e consequentemente a condutividade. O efeito da adição de CNT também foi avaliado na condutividade de corrente contínua (DC).

Figura 21: Condutividade AC versus frequência para redes ER/CNT/LI curadas com 10 e 30 phr de LI, em função do conteúdo da CNT



Fonte: autora.

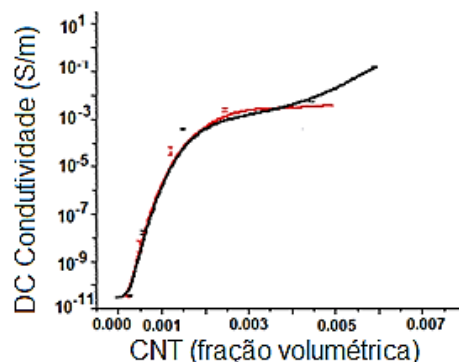
O efeito da adição de CNT na condutividade DC também foi avaliado, a fim de estimar o limiar de percolação desses sistemas. Para esses experimentos, a condutividade elétrica DC (σ_{DC}) foi relacionada à fração de volume CNT (V_f), que foi calculada a partir de frações de massa, assumindo a densidade de cada componente. A Figura 22 mostra a dependência de σ_{DC} de nanocompósitos ER/CNT/LI em função da fração volumétrica de CNT. Ambos os sistemas curados com 10 ou 30 phr de LI apresentaram limiar de percolação muito baixo, sem diferença entre eles com baixo teor de CNT. A equação da lei de potência apresentada na Eq. 2 foi utilizado para estimar o limiar de percolação, relacionando a condutividade com V_f na escala log-log:

Equação 2: Lei da potência

$$\sigma \approx (V_f - V_{fc})^t \quad V_f > V_{fc} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde σ é a condutividade DC do compósito, V_f é a fração volumétrica do material de enchimento, V_{fc} é o limiar de percolação e o expoente t é um parâmetro que depende da dimensionalidade da rede condutora. As linhas de ajuste relacionadas a o limiar de percolação de cerca de $1,6 \times 10^{-4}$ e a fração de volume de $4,7 \times 10^{-4}$ para os sistemas curados com 10 e 30 phr de CNT, respectivamente, apresentaram excelentes fatores de correlação de 0,985 e 0,988, confirmando o baixo limiar de percolação para esses sistemas. Os expoentes t foram de 5,11 e 2,60 para os sistemas curados com 10phr e 30 phr de IL, sugerindo uma percolação tridimensional aleatória com carga com geometria extrema (GAO et al., 2014).

Figura 22: Condutividade elétrica DC de redes ER/CNT/LI curada com 10 (linha preta) e 30 phr de LI (linha vermelha) versus fração volumétrica de CNT

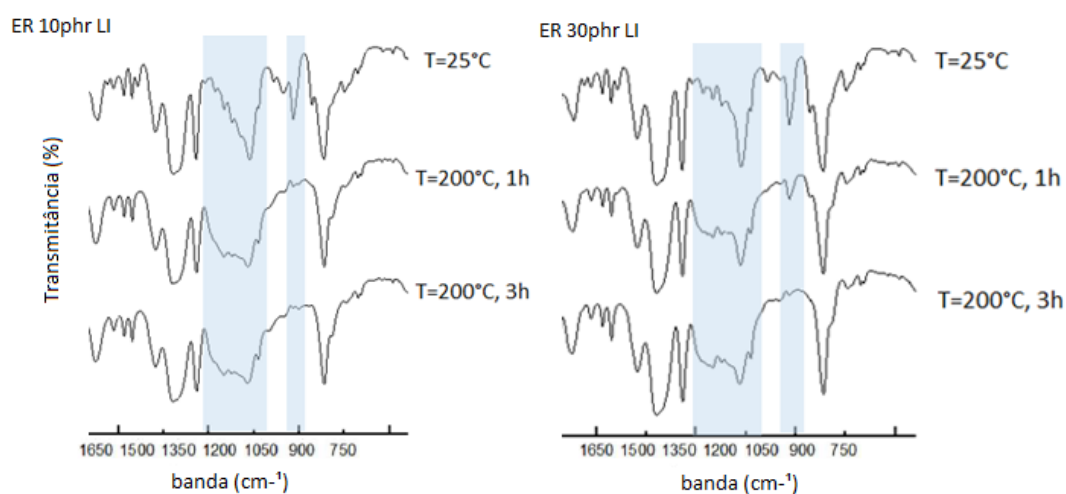


Fonte: autora.

5.2.4 Espectroscopia infravermelho (FTIR)

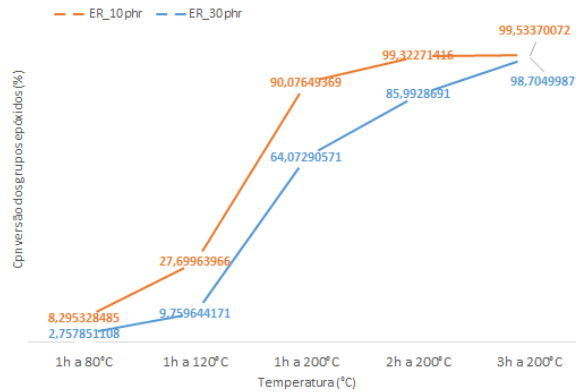
A técnica de FTIR foi empregada para acompanhar o processo por meios dos espectros, a reação entre epóxi e o líquido iônico com 10 e 30phr, assim como observar a influência e o efeito da carga da cura da resina. De acordo com os espectros da Figura 23, foi possível observar que houve redução do pico de absorção em 916cm^{-1} que é o pico correspondente ao grupo epóxido, evidenciando que houve a abertura do anel epoxídico comprovando a reação de cura. Foi possível, também observar que houve uma nova absorção em torno da banda, 1120cm^{-1} , que é correspondente a polimerização e culmina com a formação dos éteres (XU et. al. 1998; BANTHIA, 2000; XIE et. al. 2004; RATNA, 2009_anna). Este fenômeno pode ser atribuído à contribuição do líquido iônico para o processo de cura. A banda de absorção de grupos epóxidos em 916cm^{-1} começa a desaparecer somente quando o sistema é aquecido a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O FTIR apontou que a cura completa dos sistemas foi alcançada em 200°C para 3h de tratamento térmico. Na Figura 24 foi possível também observar que o sistema com 10 phr de LI alcançou quase totalidade da conversão com 2h a 200°C , passando pela pós cura por 1h a 200°C , enquanto os sistemas com 30phr de LI, não passou por pós cura, possivelmente pelo desequilíbrio da estequiometria, por estar em excesso, causando retardo na cura da dispersão.

Figura 23: Espectros de FTIR referentes ao tratamento térmico em intervalos do protocolo de cura para as amostras de ER curadas com 10 e 30phr de LI



Fonte: Autora

Figura 24: Conversão dos grupos epoxídicos em função de intervalos de tempo do processo de cura



Fonte: autora.

5.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Foi investigado por meio da técnica DSC, o impacto do teor do líquido iônico e a influência da carga, 1,0 phr de CNT, no processo de cura dos sistemas. Esse líquido iônico, de íon fosfônio, atua como agente reticulador ligando-se covalentemente à resina para iniciar reação de cura com a polimerização e formação da rede reticulada de epóxi.

Os valores do calor liberado durante o processo de cura foram determinados pela área do pico exotérmico, obtidos durante a primeira etapa de aquecimento. Na Tabela 5 traz que os sistemas com 10phr do líquido iônico apresentaram os maiores valores de ΔH , possivelmente pelo melhor ajuste da estequiometria, favorecendo a reticulação da resina. Já os sistemas com maior o teor do LI, 30 phr, apresentaram menores valores de ΔH , possivelmente pelo seu excesso, causado pelo desequilíbrio da estequiometria resina/endurecedor (SEAB, *et al.* 2013).

Os sistemas em que foram empregados a carga, CNT, resultaram em leve decréscimo do calor liberado. Isso ocorreu devido ao efeito de aglomeração dos nanotubos de carbono, em função da sua alta razão de aspecto (JAHAN *et al.* 2013; ALVES, 2018), promovendo um efeito estérico, dificultando o movimento das cadeias de resina epóxi e restringindo o encontro reativo delas com o líquido iônico, causando assim, menor

reticulação destes sistemas, reportado também por TAO *et al.*(2006), que sugeriram um efeito de impedimento dos nanotubos de carbono na mobilidade das cadeias da epóxi, em função de sua elevada área superficial, dificultando o processo de cura.

Tabela 5: Calor de reação para 1,0phr de CNT variando teor de LI em 10/30phr

DSC	ΔH (J/g)
ER 10phr	331
ER 30phr	315
1,0%CNT 10phr	320
1,0%CNT 30phr	304

Fonte: autora.

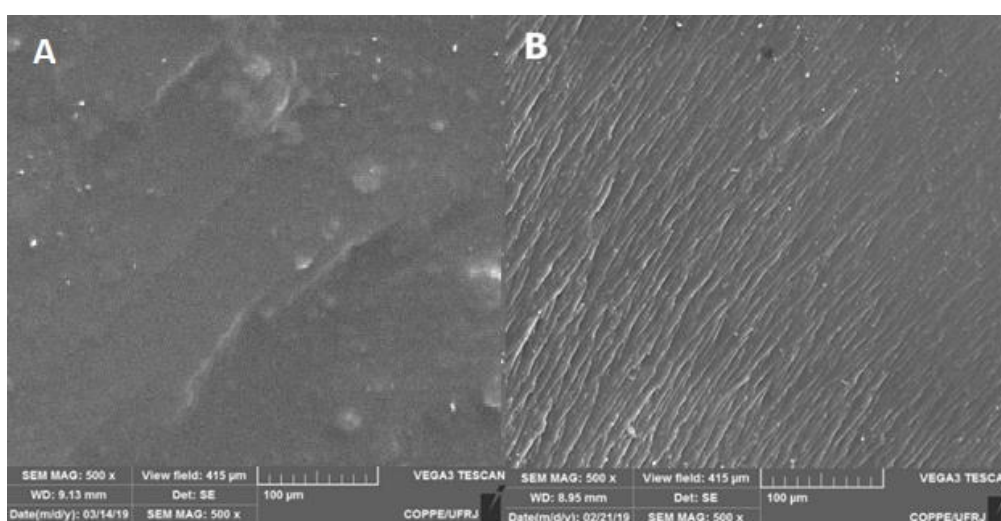
5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram analisadas as superfícies fraturadas no MEV, dos nanocompósitos curados contendo 1,0 phr de CNT para 10 e 30 phr de LI. A resina epóxi apresenta características de fratura frágil e essas marcas propagam-se sofrendo poucos desvios ao longo da matriz polimérica (OPELT, CONCEI, COELHO, 2014). A Figura 25-A ilustra a microscopia da amostra curada com 10 phr e a Figura 25-B ilustra a amostra curada com 30 phr de LI.

Polímeros termorrígidos podem apresentar deformações plásticas em função da morfologia pela quantidade de ligações cruzadas formadas (LOOS *et al.*, 2008). Na Figura 25-B, a amostra com 30phr de LI, apresenta a morfologia com maior quantidade de formação de fissuras, iniciando propagação de trincas pela ocorrência de linhas de rio, com aspecto esfarelado, evidenciando que esse material apresentou menor capacidade de absorver energia, por ser menos frágil, ocasionado pelo excesso de líquido iônico culminando numa cura incompleta e assim, menor densidade de

ligações cruzadas na rede polimérica. Isso corrobora aos resultados de FTIR, que este sistema de 30phr de LI não atingiu a pós cura durante o tratamento térmico do protocolo de cura. Este sistema também apresentou menor Tg, observado no DMA, oferecendo menor resistência à propagação da trinca desse sistema.

Figura 25: Imagens da microscopia eletrônica de varredura das amostras de 1,0 phr de CNT curadas com 10(A) e 30(B) phr curadas em RE



Fonte: autora.

5.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos sistemas com 1,0 phr de CNT foi investigada por análise termogravimétrica. A Figura 26 compara a perda de massa do LI puro, dos sistemas com resina pura curada com 10 e 30 phr de LI e, também, quando adicionada a carga de 1,0 phr de CNT.

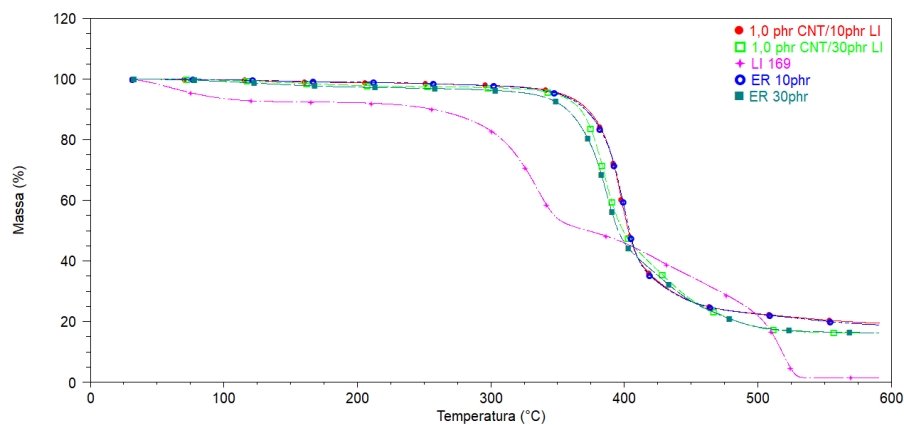
As temperaturas para 5 e 10% de perda de massa, assim como as temperaturas no pico máximo de DTG, conforme Figura 37, foram utilizadas para estimar a estabilidade térmica dos materiais. Esses dados foram organizados na Tabela 6.

A degradação da amostra de ER/LI curada com 10phr, apresentou uma temperatura de degradação inicial correspondente a 355°C, significativamente superior ao observado para o LI puro, evidenciando que o LI faz parte da estrutura reticulada. Não

foi detectado pico de degradação relacionado ao LI nos compósitos, confirmando a ausência de LI livre nas amostras.

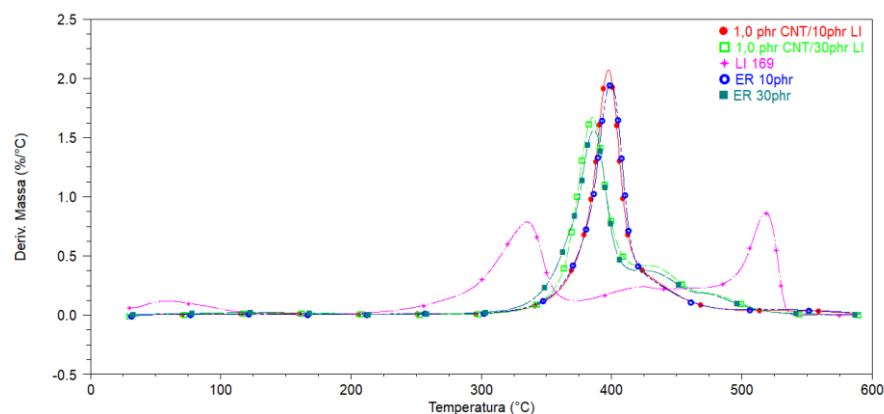
Os compostos contendo 1,0 phr de CNT também apresentaram perfil de degradação semelhante. Considerando o sistema curado com maior quantidade de LI, a curva de degradação apresentou uma ligeira mudança para temperatura mais baixa. No entanto, a presença de CNT contribuiu para o aumento da estabilidade térmica, pois a temperatura de degradação foi deslocada para um valor mais alto quando comparado com sistema sem CNT.

Figura 26: TGA para LI 169; ER(10 e 30 phr); ER/CNT/LI(10 e 30 phr)



Fonte: autora.

Figura 27: DTG para LI 169; ER(10 e 30 phr); ER/CNT/LI(10 e 30 phr)



Fonte: autora.

Tabela 6: Dados da análise termogravimétrica

	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{dmax\ DTG}$ (°C)
1,0 phr CNT/10phr LI	360	379	399
1,0 phr CNT/30phr LI	354	372	385
ER 10phr	351	372	398
ER 30phr	330	357	386

Fonte: autora.

5.3 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES DOS NANOCOMPÓSITOS DE ER/MWCNT/LI/MCDEA, VARIANDO O TEOR DA CARGA E DE LÍQUIDO IÔNICO

Neste capítulo foi discutido o efeito da adição de um outro agente de cura, MCDEA, sobre as propriedades finais dos sistemas, e avaliação do efeito preponderante sobre as reações de reticulação.

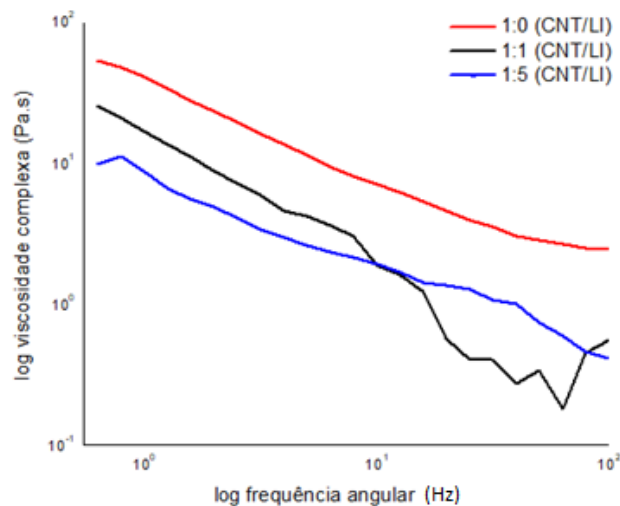
5.3.1 Análise Reológica

Foram analisadas as dispersões com a adição do MCDEA, junto ao sistema formado por ER/CNT/LI, e foi avaliado o efeito dessa adição na viscosidade, fixando o MCDEA em 54phr, 1,0 phr de CNT e variando o teor de LI. O líquido iônico atuou preponderantemente como o agente de dispersão. Esse tipo de análise teve o objetivo de compreender o estado de dispersão/aglomeração, principalmente por estar adicionando um componente sólido (MCDEA) aos sistemas.

A Figura 27 ilustra a dependência da viscosidade complexa com a frequência dos compósitos. Todas as três apresentaram diminuição da viscosidade complexa com o aumento da frequência, principalmente em frequências mais altas, caracterizando um comportamento pseudoplástico.

A primeira curva apresentou a maior viscosidade, isso ocorreu pela ausência do LI que culminou numa maior força viscosa de processamento desta dispersão. O aumento da adição do líquido iônico reduziu a viscosidade dos sistemas. Isso ocorreu em função do seu estado físico líquido, tornando assim, as dispersões mais fluidas, facilitando o processamento e dispersão da carga.

Figura 28: Viscosidade complexa versus frequência angular para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LI



Fonte: autora.

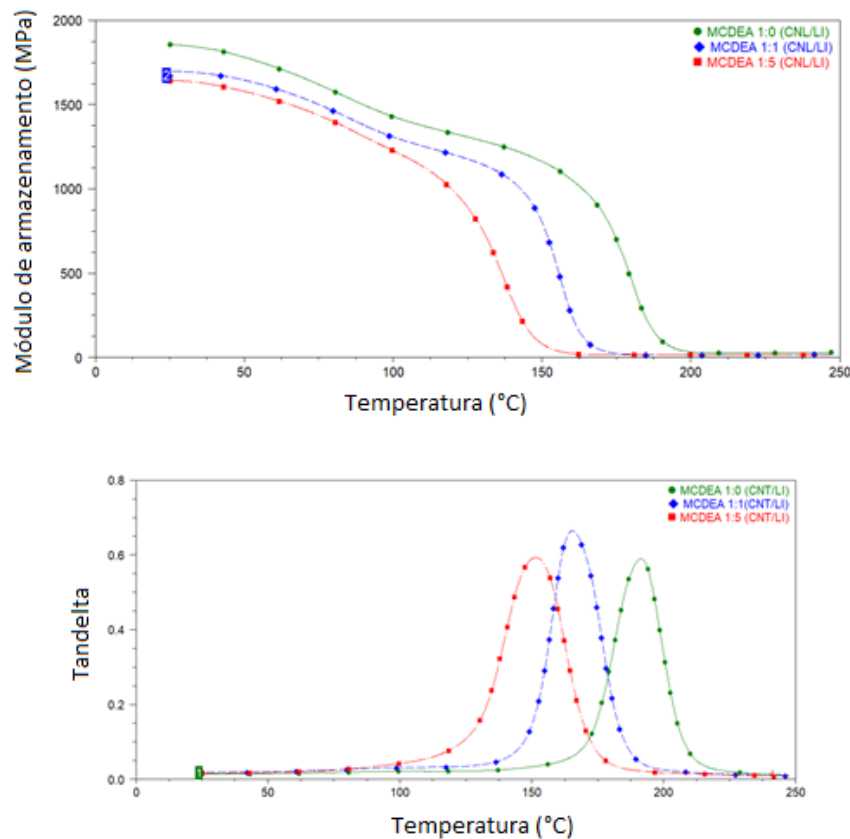
5.3.2 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O efeito do aumento do líquido iônico sobre as propriedades dinâmico-mecânicas foi avaliado em termos da dependência do módulo de armazenamento e da $\tan\Delta$ com a temperatura. O efeito plastificante do líquido iônico, resultou na redução das propriedades finais dinâmico-mecânicas dos sistemas.

Como observado a partir da Figura 28, o aumento do teor de líquido iônico provocou uma redução no módulo de armazenamento, atuando fortemente como plastificante reduzindo o efeito de reforço dos nanotubos de carbono.

O efeito plastificante nos sistemas com maiores teores de LI, culminou na maior mobilidade das cadeias poliméricas, assim como o aumento do volume livre na resina, implicando na redução da temperatura de transição vítrea (ALVES, 2018).

Figura 29: Propriedades dinâmico-mecânicas em função da temperatura para ER/CNT/MCDEA/LI com 10 e 30 phr de ILI, em função do conteúdo da CNT



Fonte: autora.

5.3.3 Análise condutividade elétrica de corrente alternada (AC)

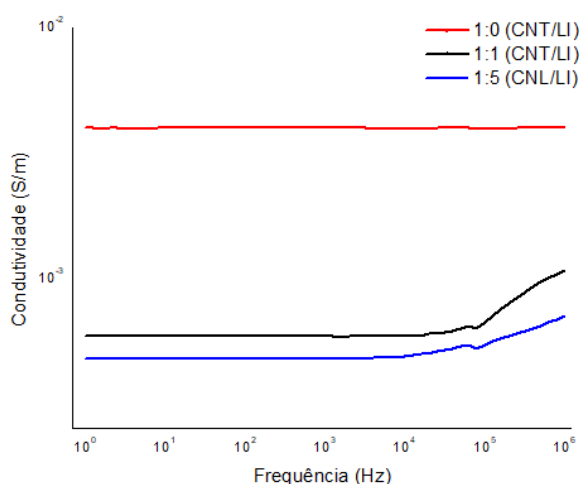
Foi feito o estudo da condutividade elétrica, com corrente alternada para avaliação da influência do teor do líquido iônico em sistemas curados com MCDEA.

A condutividade é dependente da mobilidade, e para os líquidos iônicos, essa condutividade pode ser reduzida pelo tamanho de seus íons e pelas interações entre eles (CÂNDIDO, 2012). Os íons não são separados pelas moléculas de solvente,

estão sempre interagindo por meio das ligações de hidrogênio, ligações iônicas e forças de Van der Waals.

A condutividade diminuiu com a adição de líquido iônico conforme pode ser observada na Figura 29. Esse comportamento ocorreu pela presença das espécies iônicas do LI estarem próximas na interface das cargas, reduzindo o caminho condutor e o efeito da condutividade. Mas também, deve-se levar em conta o efeito de diluição do LI, quando em maiores quantidades.

Figura 30: Curvas da condutividade AC versus frequência para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LI



Fonte: autora.

5.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

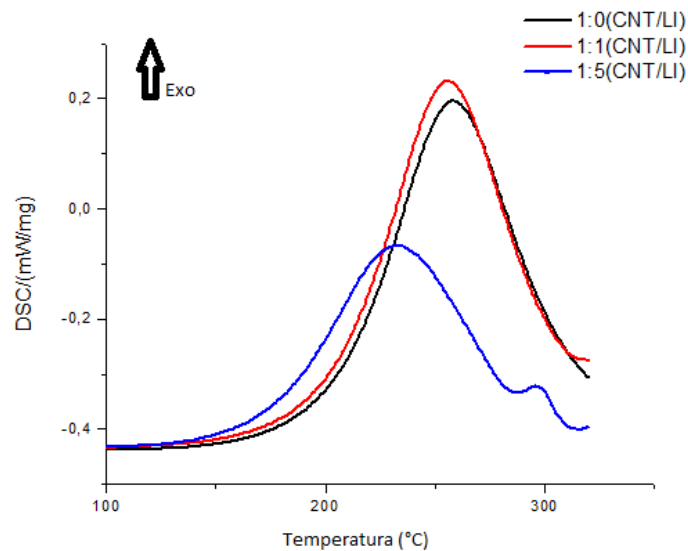
Foi estudado por meio da técnica DSC, o efeito na cinética de cura pela adição de líquido iônico em presença de outro agente de cura, em modo dinâmico, a uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O MCDEA possui um protocolo de cura com temperaturas mais baixas em comparação ao líquido iônico de fosfônio. Diante disso, acredita-se que houve uma competição entre as espécies químicas, e o MCDEA foi preponderante na cura do sistema, por ser mais reativo.

As curvas confirmam que a reação de cura com aminas aromáticas ocorre em elevadas temperaturas. A Figura 30 mostra que o aumento do teor de líquido iônico

influenciou na redução da temperatura máxima de cura. Essa redução das temperaturas iniciais e máximas de cura ressalta que o líquido iônico atuou como catalisador nas reações de cura dos sistemas.

Os valores do calor liberado (ΔH) durante o processo de cura foram coletados por meio da área do pico exotérmico, que ocorre durante a primeira etapa de aquecimento. A redução do calor de reação, observado também por Naik *et al.* (2014) e Soares *et al.* (2014), foi atribuído a uma melhor dispersão dos CNTs pela presença do LI. A redução da Tg em maior presença de LI confirma seu efeito plastificante. A Tabela 7 organiza os dados de cura e Tg.

Figura 31: Curvas de termogramas para os sistemas ER/CNT/MCDEA/LI



Fonte: autora.

Tabela 7: Dados do estudo de cura e Tg do sistema ER/CNT/MCDEA/LI

	Temperatura máxima de cura (°C)	ΔH (J/g)	Tg (°C)
1:0	257	190	151
1:1	255	187	127
1:5	232	112	115

Fonte: autora.

6 CONCLUSÕES

O duplo papel do líquido iônico foi percebido por meios das análises e comportamento dos sistemas. A baixa reatividade desse líquido iônico permite o uso de condições de processamento mais severas, melhorando a dispersão de CNT. O método E, onde houve uma mistura preliminar do CNT com LI formando uma massa, seguido do uso do speed mixer com a resina epóxi diluída em acetona, foi o mais eficaz para este tipo de sistema ER/CNT/LI. O efeito do líquido iônico nas principais propriedades dos compósitos ER/CNT/LI foi investigado, utilizando os teores de 10 e 30 phr. Sistemas curados com 10 phr de LI resultaram em melhores propriedades elétricas, dinâmico-mecânicas e térmicas quando comparadas àquelas curadas com 30 phr de LI.

A análise reológica apontou que aumentar o teor de CNT, resultou no aumento da viscosidade, devido à presença das partículas rígidas da carga, tanto em 10phr quanto em 30 phr de LI. Para os sistemas curados, variando o teor de carga e de líquido iônico, o sistema com 10 phr de LI resultou em valores mais altos de módulo de armazenamento na região vítrea com a adição maior de carga, indicando melhor efeito reforçador da carga. Para 30 phr de LI, maior teor de carga resultou em aglomeração de CNT, reduzindo a Tg pela menor densidade de reticulação.

Os sistemas contendo 0,25 phr de CNT alcançaram a condutividade em torno de 10^{-4} S/m ou 10^{-5} S/m para os sistemas curados com 10 phr ou 30 phr de LI, respectivamente, e o limiar de percolação foi alcançado com teor de carga muito baixas. Por meio das técnicas de FTIR e DSC, foi possível observar que os sistemas com 10phr de LI apresentaram os maiores valores de ΔH , possivelmente pelo melhor ajuste da estequiometria, favorecendo a reticulação da resina, onde sofreram pós cura, observado pelos espectros de FTIR, por meio do tratamento térmico do protocolo de cura.

Para os sistemas onde foi adicionado o MCDEA, o líquido iônico atuou como plastificante, perceptível no ensaio reológico e na análise dinâmico-mecânica, como também adotou o papel de catalisador influenciando na redução da temperatura máxima de cura, observado no DSC.

7 SUGESTÕES

- Propor o mecanismo da reação de cura do líquido iônico dietilfosfato de tributil (etil)-fosfônio para o sistema RE/CNT;
- Variar o teor de CNT para a técnica de DSC e investigar melhor o estudo de cura do líquido iônico;
- Estudar o impacto de outros agentes de cura para a resina epóxi, mantendo o líquido iônico como agente de dispersão, avaliando a cinética no processo de reticulação;
- Estudar diferentes metodologias de mistura para os sistemas de cura envolvendo o MCDEA, pelo alta viscosidade e dificuldade de dispersão.

REFERÊNCIAS

- AJAYAN, P.M.; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—Nanotube composite. **Science**, [S.I.], v. 265, p. 1212-1214, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1126/science.265.5176.1212> > Acesso em 05 mar. 2018.
- AJAYAN P.M. Nanotubes from carbon. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 99, n.7, p.1787-1800, 1999. Disponível em: <sci-hub.tw/10.1021/cr970102g> Acesso em 10 abr. 2018.
- ALVES, F.F.; SILVA, A.A.; SOARES, B.G. Epoxy-MWCNT composites prepared from máster batch and powder dilution: effect of ionic liquid on dispersion and multifunctional properties. **Polymer Engineering Sciences**. [S.I.], v.58, p.1689-1697, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pen.24759>> Acesso em 10 mar. 2019.
- AL-JIMAZ, A. S.; AL-KANDARY, J. A.; ABDUL-LATIF, A. H. M. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.I.], v. 218, n. 2, p. 247-260, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00996>> Acesso em 13 mar. 2019.
- ARENHART, R. G. **Método de Previsão de Limiar de Percolação e Condutividade Elétrica em Compósitos Poliméricos por Simulação de Monte Carlo**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- ARNOLD, U.; ALTESLEBEN, C.; BEHRENS, S.; ESSIG, S.; LAUTENSCHÜTZ, L.; SCHILD, D.; SAUER, J. Ionic liquid-initiated polymerization of epoxides: A useful strategy for the preparation of Pd-doped polyether catalysts. **Catalysis Today** [S.I.], v.246, p.116-124, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.08.026>> Acesso em 16 mar. 2019.
- BARRAU,S. Conductivity on Carbon nanotubes–Polyepoxy composites. **Macromolecules**, Toulouse, v.36, p. 5187-5194, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma021263b>> Acesso em 24 jun. 2019.
- BELYANSKAYA, L.; WEIGEL, S.; HIRSCH, C.; TOBLER, U.; KRUG, H. F.; WICK, P. Effects of carbon nanotubes on primary neurons and glial cells. **Neurotoxicology**, Munich, v. 30, p.702-711, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0161813X09001193> > Acesso em 20 mai. 2018.
- BETHUNE, D.S.; KLANG, C.H.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls. **Nature**, [S.I.], vol. 363, p. 605-607, 1993. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/363605a0>> Acesso em 10 mai. 2019.

BINKS F.C.; CAVALLI, G.; HENNINGSEN, M.; HOWLIN, B. J.; HAMERTON, I. Examining the effects of storage on the initiation behavior of ionic liquids towards the cure of epoxy resins. *React Funct. Polymer*, [S.l.], v. 11, n.4, p. 657-675 Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11040657> Acesso em 17 abr. 2018.

BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *Aiche Journal*, [S.l.], v. 47, n. 11, p. 2384-2389, 2001. Disponível em: < //WOS:000172159400001 > Acesso em 27 mai. 2019.

CÂNDIDO, L.G. **Líquidos iônicos: efeito da temperatura sobre a condutividade iônica - Uma descrição através da teoria de Arrhenius deformada**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2012. Disponível em: Acesso em 11 jun. 2019.

CHANG, L.; FRIEDRICH, K.; YE, L.; TORO, P. Evaluation and visualization of the percolating networks in multi-wall carbon nanotube/epoxy composites, *Journal of Materials Science*, [S.l.], v. 44, p. 4003-4012, 2009. Disponível em : <10.1007/s10853-009-3551-3> Acesso em 14 mai. 2018.

CLOUGH, M. T.; GEYER, K.; HUNT, P. A.; MERTES, J.; WELTON, T. Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S.l.], v.15, p. 20480-20495, 2013. Disponível em :<doi:10.1039/c3cp53648c> Acesso em jun mai. 2019.

COELHO, L. A. F., PEZZIN, S. H., LOOS, M. R., AMICO, S. C. Effect of carbon nanotubes addition on the mechanical and thermal properties of epoxy matrices, *Materials Research*, São Carlos, v. 11, n. 3, p. 347-352, 2008. Disponível em: < http:// http://www.scielo.br/pdf/mr/v11n3/19.pdf> Acesso em 05 jul. 2019.

CONSORTI, C. S.; SUAREZ, P. A. Z.; SOUZA, R. F. S.; BURROW, R. A. B.; FARRAR, D. H.; LOUGH, A. J.; LOH, W.; SILVA, L. H. M.; DUPONT, J. Identification of 1,3- Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution. *The Journal of Physical Chemistry B.*, [S.l.], v.109, p. 4341-4349. 2005. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0452709>> Acesso em 11 jul. 2019.

D'ALMEIDA, J. R. M.; MENEZES, G. W.; MONTEIRO, S. N. Ageing of the DGEBA/TETA epoxy system with off-stoichiometric compositions. *Materials Research*, São Carlos, v. 6, n. 3, p. 415-420, 2003. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151614392003000300017&script=sci_arttext > Acesso em 19 abr. 2019.

DE LA PUENTE, F; NIERENGARTEN, J-F, *Principles and Applications*, Eds., ed: **RSC Publishing** , p. 329-379, 2007. Disponível em: < <https://doi.org/10.1039/9781847557711>> Acesso em 12 fev. 2019.

DIETER, K. M.; DYMEK, C. J.; HEIMER, N. E.; ROVANG, J. W.; WILKES, J. S. Ionic Structure and Interactions in 1-Methyl-3- ethylimidazolium Chloride-A1C13 Molten Salts. **Journal of the American Chemical Society**, [S.I.], v.110, p. 2722–2726, 1988. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00217a004>> Acesso em 07 jan. 2019.

DIMROTH, K.; REICHARDT, C.; SIEPMANN, T.; BOHLMANN. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln **Liebigs Annalen der Chemie**, [S.I.], v.661, p. 1-37. 1963. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jlac.19636610102>> Acesso em 11 abr. 2019.

DOMANSKA, U.; MARCINIAK, A. Solubility of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in hydrocarbons. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.I.], vol. 48, n.3, p. 451-456, 2003. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je020145g>> Acesso em 13 abr. 2019.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Nanotechnology in carbon materials. **Nanostructured Materials**, Cambridge, v.9, p. 33-42,1997. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0965977397000160> > Acesso em 02 mar. 2019.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P., *Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications*. Springer, Berlin; New York., 2001.

DUPONT, J.; SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**. [S.I.], v.102, p. 3667–3692, 2002. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr010338r> > Acesso em 19 mai. 2019.

DUPONT, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. **Journal Brazilian Chemical Society**. [S.I.], v.15, n.3, p. 341-350, 2004. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532004000300002>> Acesso em 07 jul. 2019.

DYAKONOV, T.; CHEN, Y.; HOLLAND, K.; DRBOHLAV, J.; BUMS, D. SOLOSKI, E. J.; KUHN, J. ; MANN, P.J; STEVENSON, W.T.K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-I: Materials synthesis and characterization, cure and post-cure. **Polymer Degradation and Stability**, [S.I.], v. 53, p. 217-242, 1996. Disponível em:< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6432449/>> Acesso em 03 jun. 2019.

DYMEK, C. J.; GROSSIE, D. A.; FRATINI, A. V.; ADAMS, W. W. Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor, 1-methyl-3- ethylimidazolium chloride. **Journal Molecular Structure**. [S.I.], v.213, p. 25-34. 1989. Disponível em:< <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01228772>> Acesso em 30 jul. 2019.

EARLE, M. J.; SEDDON, K. R. Ionic liquids. Green solvents for the future. **Pure and Applied Chemistry**, [S.I.], vol. 72, n.7, p.1391-1398, 2000. Disponível em:< https://www.researchgate.net/publication/237192491_Ionic_liquids_Green_solvents_for_the_future> Acesso em 14 abr. 2019.

FAGAN, S.B.; SILVA, A. J. R.; MOTA, R.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A.. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. **Physical Revision B**, Rio de Janeiro, v. 67, p. 7-15, 2003. Disponível em: < <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.67.033405> > Acesso em 10 jun. 2019.

FAN-LONG J; XIANG, L.; SOO-JIN, P. Synthesis and application of epoxy resins: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S.I.], vol.29, p.1-11, 2015. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/276120835_Synthesis_and_application_of_epoxy_resins_A_review> Acesso em 13 mai. 2019.

FILHO, A. G. S; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, São Carlos, v. 30, n. 7, p. 1695-1703 ,2007. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n7/36.pdf> >. Acesso em 07 mai. 2019.

FLETCHER, K. A.; PANDEY, S. Surfactant Aggregation within Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. **Langmuir**. [S.I.], v. 20, p. 33-36. 2004. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la035596t>>. Acesso em 25 mai. 2019.

FROÖBA, A. P.; KREMER, H.; LEIPERTZ, A. Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM] [EtSO₄], [EMIM][NTf₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. **The Journal Physical of Chemistry B**. [S.I.], v.112, p. 12420-12430, 2008. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18767789>> Acesso em 18 jul. 2019.

FUKUSHIMA, T.; KOSAKA, A.; ISHIMURA, Y.; YAMAMOTO, T.; TAKIGAWA, T.; ISHII, N.; AIDA, T. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. **Science**, [S.I.], v. 300, n.5628, p. 2072–2074, 2003. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12829776>> Acesso em 15 jun. 2019.

GAO, C.; ZHANG, S.; WANG, F.; WEN, B.; HAN, C.; DING, Y.; YANG, M. Graphene networks with low percolation threshold in ABS nanocomposites: selective localization and electrical and rheological properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**. [S.I.], v.6, n. 15, p. 12252-12260, 2014. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/am501843s>> Acesso em 5 jul. 2019.

GAO, G.; ÇAĞIN, T.; GODDARD, W. A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, [S.I.], v. 9, n.3, pp. 184-191, 1998. Disponível em: < <https://core.ac.uk/download/pdf/4869183.pdf>> Acesso em 04 jun. 2019.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n.3, p. 183-191, 2007. Disponível em: < <https://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0702/0702595.pdf>> Acesso em 11 mar. 2019.

GREEN, M. J.; BEHATBU, N.; PASQUALI, M.; ADAMS, W. W. Nanotubes as polymers. **Polymer**, [S.l.], v. 50, n. 21, p.4979-4997, out. 2009. Elsevier BV. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.07.044>> Acesso em 03 fev. 2019.

GULDI, D. M.; RAHMAN, G. M. A.; ZERBETTO, F.; PRATO, M. Carbon nanotubes in electron donor-acceptor Nanocomposites. **Accounts of Chemical Research**, [S.l.], v. 38, n.11, p. 871-878, 2005. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar040238i>> Acesso em 05 fev. 2019.

GURYANOV, I.; TOMA, F. M.; LOPEZ, A. M.; CARRARO, M.; ROS, T. D.; ANGELINI, G.; D'AURIZIO, E.; FONTANA, A.; MAGGINI, M.; PRATO, M.; BONCHIIO, M. Microwave-assisted functionalization of carbon nanostructures in ionic liquids. **Chemistry a European Journal** 15: 12837, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.200901408>> Acesso em 17 ago. 2019.

HALLEY, P. J.; GEORGE, G. A. Chemorlogy of Polymer from Fundamental Principles to Reactive Processing, Cambridge **University Press**, 2009.

HAMMED, N.; SALIM, N. V.; HANLEY, T. L.; SONA, M.; FOX, B. L.; GUO, Q. Individual dispersion of carbon nanotubes in epoxy via a novel dispersion-curing approach using ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 15, p. 11696-11703, 2013. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cp/c3cp00064h#!divAbstract>> Acesso em 02 ago. 2019.

HARDACRE, C.; HOLBREY, J. D.; MCMATH, S. E. J.; BOWRON, D. T.; SOPER, A. K. Structure of molten 1,3- dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction. **Journal Chemical Physical**. [S.l.], v.118, p. 273-278, 2003. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1523917>> Acesso em 02 ago. 2019.

HARRIS, K. R.; WOOLF, L. A.; KANAKUBO, M. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S.l.], v. 50, n.5, p. 1777- 1782, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/je050147b>> Acesso em 15 ago. 2019.

HOLBREY, J. D.; SEDDON, K. R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, [S.l.], v. 1999, n.13, p. 2133-2139, 1999. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1999/dt/a902818h>> Acesso em 06 jul. 2019.

HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Green Chemistry and Ionic Liquids: Synergies and Ironies. **American Chemical Society**, [S.l.], v. 856, p. 2–12, 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2002-0818.ch001?src=recsys>> Acesso em 17 jul. 2019.

HOSUR, M.; BARUA, R.; ZAINUDDIN, S.; KUMAR, A.; TROVILLION, J.; JEELANI, S. Effect of processing techniques on the performance of epoxy/MWCNT nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science** [S.l.], v. 127, p.4211-4224, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.37990>> Acesso em 12 mar. 2019.

HUDDLESTON, J. G.; SWATLOWSKI, R. P.; VISSER, A. E.; ROGERS, R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction. **Chemical Communications**. [S.l.], v. , p.1765-1766. 1998. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/1998/cc/a803999b>> Acesso em 15 set. 2018.

HUDDLESTON, J. G.; VISSER, A. E.; REICHERT, W. M.; WILLAUER, H. D.; BROKER, G. A.; ROGERS, R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. **Green Chemistry**. [S.l.], v.3, p. 156-164. 2001. Disponível em:<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/gc/b103275p#!divAbstract>> Acesso em 15 out. 2018.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [S.l.], v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991. Disponível em:< <https://www.nature.com/articles/354056a0>> Acesso em 04 dez. 2018.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, [S.l.], vol. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993. Disponível em:< <https://www.nature.com/articles/363603a0>> Acesso em 15 dez. 2018.

ISEMANN, A. F. **Princípios da Síntese Orgânica**. 2.^a ed., Minas Gerais: Edição do Autor, 2013.

JACQUEMIN, J.; NANCARROW, P.; ROONEY, D. W.; GOMES, M. F. C.; HUSSON, P.; MAJER, V.; PADUA, A. A. H.; HARDACRE, C. Prediction of Ionic Liquid Properties. II. Volumetric Properties as a Function of Temperature and Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**. [S.l.], v. 53, p. 2133-2143, 2008. Disponível em:< <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je8002817>> Acesso em 05 out. 2018.

JAHAN, N.; NARTEH, A-T.; HOSUR, M.; RAHMAN, M.; JEELANI, S. Effect of Carboxyl Functionalized MWCNTs on the Cure Behavior of Epoxy Resin. **Open Journal of Composite Materials**, [S.l.], v. 3, p. 40-47, 2013. Disponível em:< <http://m.scirp.org/papers/30722>> Acesso em 16 jun. 2019.

KADISH K; RODNEY, S.R. Fullerenes: Chemistry, Physics, and Technology. **Wiley-Interscience**, New York, 2000.

KIM, S. H.; LEE, W. I.; PARK, J. M. Assessment of dispersion in carbon nanotube reinforced composites using differential scanning calorimetry. **Carbon**. [S.l.], v.47, p. 2699-, 2009. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.05.026>> Acesso em 13 abr. 2019.

KOTSILKOVA, R.; IVANOV, E.; BYCHANOK, D.; PADDUBSKAYA, A.; DEMIDENKO, M.; MACUTKEVIC, J.; MAKSIMENKO, S.; KUZHIR, P. Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on the electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites. **Composites Science of Technology** [S.l.], v.106, p.85-, 2015. Disponível em:< <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.11.004>> Acesso em 13 abr. 2019.

KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. Ionic liquids as convenient latent of epoxy resins. **Polimery** [S.l.], v.48, p.833, 2003. Disponível em:< <http://en.www.ichp.pl/Ionic-liquids-as-convenient-latent-hardeners-of-epoxy-resins>> Acesso em 25 nov. 2019.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, [S.l.], v. 318, p. 162-163, 1985. Disponível em:< <https://www.nature.com/articles/318162a0>> Acesso em 13 nov. 2019.

LI, Y.; HUANG, X.; ZENG, L.; LI, L.; TIAN, H.; FU, X.; WANG, Y.; ZHONG, W. H. A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v.54, p.1036-1076, 2019. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-3006-9>> Acesso em 17 set. 2019.

LIMA, M. D.; BONADIMAN, R.; DE ANDRADE, M. J.; TONIOLO, J.; BERGMANN, C. P. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition using Cr₂F₆O₃ as catalyst. **Diamond and Related Materials**, [S.l.], v. 15, n.10, p.1708-1713, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092596350600080X> >. Acesso em 09 jan. 2019.

LIVI, S.; SILVA, A. A.; THIMONT, Y.; NGUYEN, T. K. L.; SOARES, B. G.; GERARD, J-F.; DUCHET-RUMEAU, J. Nanostructured thermosets from ionic liquid building block-epoxy prepolymer mixtures. **RSC Advances** [S.l.], v. 4, p. 28099-, 2014. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ra/c4ra03643c/unauth#!divAbstract>> Acesso em 14 jan. 2019.

LOOS, M. R. et al. The matrix stiffness role on tensile and thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v.43, n.18, p.6064-6092, 2008. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/226935324_The_matrix_stiffness_role_on_tensile_and_thermal_properties_of_carbon_nanotubesepoxy_composites> Acesso em 18 ago. 2019.

LOPES, E. C. Líquido lônico como Agente de Dispersão de Nanotubos de Carbono em Resina Epoxídica. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, 2014

LOPES, J. N. A. C.; PÁDUA, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry B**. [S.l.], v.110, p. 3330-3335, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp056006y>> Acesso em 08 set. 2019.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; PILAWKA, R. Epoxy Resin/Ionic Liquid Systems: The Influence of Imidazolium Cation Size and Anion Type on Reactivity and Thermomechanical Properties. **Industrial and Engineering Chemistry**. [S.l.], v.51, n.14, p.5197-5206, 2012. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie202321j>> Acesso em 15 out. 2019.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; PILAWKA, R. Epoxy resin/phosphonium ionic liquid/carbono nanofiller systems: chemorheology and properties. **eXPRESS Polymer Letters** [S.l.], v.8, p.723-, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/270194172_Epoxy_resinphosphonium_ionic_liquidcarbon_nanofiller_systems_Chemorheology_and_properties> Acesso em 12 out. 2019.

MAKA, H.; SPYCHAJ, T.; ZENKER, M. High performance epoxy composites cured with ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 31, p.192-198, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X15003020>> Acesso em 09 out. 2019.

MANTZ, R. A.; TRULOVE, P. C.; WASSERSCHIED, P.; T. WELTON, T. Ionic Liquids in Synthesis, **Wiley-VCH Verlag**. [S.l.], v.7, p. 223-224, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/op0340210>> Acesso em 03 set. 2019.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**, São Paulo: Edgar Bluncher, 2004.

MAROUF, B. T.; MAI, Y. W.; BAGHERI, R.; PEARSON, R. A. Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects. **Journal Polymer Reviews** [S.l.], v. 56, p. 70, 2016. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15583724.2015.1086368>> Acesso em 05 set. 2019.

MOHAMMAD, A.; INAMUDDIN. **Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids**. Berlin: Springer, 2012.

MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. Who should be given the credit for the Discovery of carbon nanotubes. **Carbon**, [S.l.], v. 44, n. 9, p.1621-1623, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000862230600162X>> Acesso em 14 set. 2019.

NAIK, R. B.; JAGTAP, S. B.; NAIK, R. S.; MALVANKAR, N. G.; RATNA, D. Effect of non-ionic surfactants on thermomechanical properties of epoxy/multiwall carbon nanotubes composites. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 11, p. 1883-1889, 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944014002343>> Acesso em 01 out. 2019.

NGO, H. L.; LECOMPTE, K.; HARGENS, L.; MCEWEN, A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 357-358, p. 97-102, 2000. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/223828371_Thermal_Properties_of_Imidazolium_Ionic_Liquids> Acesso em 13 out. 2019.

NGUYEN, T. K. L.; LIVI, S.; SOARES, B. G.; PRUVOST, S.; DUCHET-RUMEAU J. Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks. **Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 52, p. 346, 2014. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/266563954_Ionic_Liquids_as_Reactive_Additives_for_the_Preparation_and_Modification_of_Epoxy_Networks> Acesso em 01 out. 2019.

NGUYEN, T. K. L.; LIVI, S.; SOARES, B. G.; PRUVOST, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J-F Ionic liquids: A New Route for the Design of Epoxy Networks. **ACS Sustainable Chem Eng**, [S.l.], v.4, p.481, 2016. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00953>> Acesso em 23 out. 2019.

OKOTURO, O. O.; VANDERNOOT, T. J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S.l.], v. 568, n.1, p. 167-181, 2004. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072804000555>> Acesso em 13 out. 2019.

OLIVIER-BOURBIGOU, H.; MAGNA, L.; MORVAN, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. **Applied Catalysis A: General**. [S.l.], v. 373, p. 1–56, 2010. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09007030>> Acesso em 03 jun. 2019.

OLOWOJOBA, G.; SATHYANARAYANA, S.; CAGLAR, B.; KISS-PATAKI, B.; MIKONSAARI, I.; HÜBNER, C.; ELSNER, P. Influence of process parameters on the morphology, rheological and dielectric properties of three-roll-milled multiwalled carbon nanotube/epoxy suspensions. **Polymer**, [S.l.], v. 54, p.188, 2013. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112010191?via%3Dihub>> Acesso em 14 jul. 2019.

OPELT, C. V.; CONCEI, K.; COELHO, L. A. F. Tenacidade à fratura de resina epóxi DGEBA com incorporação de copolímero em bloco (PEO-PPO-PEO) e Grafeno”, In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais Cuiabá, MT, Brasil, pp. 7684–7691, 2014.

OZAWA, R.; HAYASHI, S.; SAHA, S.; KOBAYASHI, A.; HAMAGUCHI, H. Rotational Isomerism and Structure of the 1- Butyl-3-methylimidazolium Cation in the Ionic Liquid State. **Chemistry Letters**. [S.l.], v.32, p. 948–949. 2003. Disponível em: < <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/cl.2003.948>> Acesso em 14 jul. 2019.

OZTURK, A.; KAYNAK, C.; TINCER, T. Effects of liquid rubber modification on the behaviour of epoxy resin. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 37, p. 2353-2363, 2001. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305701001586>> Acesso em 01 out. 2019.

OSSWALD, T. A.; BRINKMANN, S.; OBERBACH, K.; BAUR, E.; SCHMACHTENBERG, E. **International Plastics Handbook**. Ohio: Hanser, 2006.

PARDINI, L.C. **Comportamento dinâmico-mecânico e à fratura de materiais compostos epóxi/elastômero/fibra de carbono**. 1990. 153p. Tese (Ciência e engenharia de materiais), Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), São Carlos, SP, 1990. Disponível em: < http://www.bdtcdctn.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=106>. Acesso em 04 fev. 2019.

PÂRVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. Catalysis in Ionic Liquids. **Chemical Reviews**. [S.l.], v.107, p. 2615-2665. 2007. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr050948h>> Acesso em 30 out. 2019.

PEREIRA, E. C. L. e SOARES, B. G. Conducting epoxy networks modified with non-covalently functionalized multi-walled carbon nanotube with imidazolium-based ionic liquid. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 133, p. 43976-43985. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.43976>> Acesso em 03 out. 2019.

PETRIE, E. **Epoxy Adhesive Formulations**: New York: McGraw-Hill Companies, EUA, 2006.

PIANA, F.; PIONTECK, J. Effect of the melt processing conditions on the conductive paths formation in thermoplastic polyurethane/expanded graphite (TPU/EG) composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 80, p.39-46, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.03.002>> Acesso em 05 jun. 2019.

PIERRE BONHÔTE, P.; DIAS, A.-P.; PAPAGEORGIOU, N.; KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. **Inorganic Chemistry**. [S.l.], v. 35, p. 1168-1178, 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic951325x>> Acesso em 27 ago. 2019.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes. Propertie, processing and aplications**, Noyes, 1993.

PIZZUTTO, C. E.; SUAVE, J.; BERTHOLDI, J.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F.; AMICO, S. C. Study of epoxy/CNT nanocomposites prepared via dispersion in the hardener. **Materials Research** [S.l.], v.14, p. 256, 2011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392011000200019&script=sci_arttext&tlng=es> Acesso em 12 ago. 2019.

RADUSHKEVICH, L. V.; LUKYANOVICH, V. M. O strukture ugleroda, obrazujucesosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. **Zhurnal FizicheskoiKhimii**, [S.l.], v. 26, p. 88-95, 1952. Disponível em: <<http://www.oalib.com/references/13888004>> Acesso em 01 ago. 2019.

RAHMATHULLAH, M. A. M.; JEYARAJASINGAM, A.; MERRITT, B.; VAN LANDINGHAM, M.; MCKNIGHT, S. H.; PALMESE, G. R. Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins. **Macromolecules** [S.l.], v.42, p. 3219-, 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ma802669k>> Acesso em 17 ago. 2019.

RAMOA, S. D. A. S. **Síntes, Caracterização e Avaliação da Utilização de Aditivo Condutor Nanoestruturado à Base de Montmorilonita/Polipirrol em Matriz de Poliuretano Termoplástico para Aplicação em Blindagem Eletromagnética**. 2015. 189 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

REICHARDT, C. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. **Green Chemistry**. [S.l.], v.5, p. 339-351, 2005. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chin.200549266>> Acesso em 25 ago. 2019.

RIBADENEYRA, M. C. EMI. Shielding composites based on magnetic nanoparticles and nanocarbons. 2014. 223 f. Tese (Doutorado) - **Curso de Engenharia de Materiais**, Universidad Carlos Iii de Madrid, Leganés, 2014.

RIMSKA, Z; KREASALEK, V.; SPACEK, J. A C Conductivity of Carbon Fiber-Polymer Matrix Composites at the Percolation Threshold, **Polymer Composites**, [S.l.], v. 23, n. 1, p. 95-103, 2002. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.10415>> Acesso em 16 out. 2019.

SAEB, M.R.; BAKHSHANDEH, E.; KHONAKDAR, H.A. MÄDER, E.; SCHEFFLER, C.; HEINRICH, G. Cure Kinetics of Epoxy Nanocomposites Affected by MWCNTs Functionalization: A Review. **The Scientific World Journal**, [S.I.], p.1-14, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2013/703708>> Acesso em 17 out. 2018.

SAITO, S., OSHIYAMA, A. Cohesive mechanism and energy bands of solid C60. **Physical Review Letters**, [S.I.], v.66, n.20, p.2637-2640, 1991. Disponível em: <<http://www.the-scientist.com/?articles.view/articleNo/12543/title/Chemical-Physics>> Acesso em 14 mai 2019.

SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. Electronic structure of graphene tubules based on C60. **Physical Review B**, [S.I.] v. 46, n. 3, p. 1804-1811, 1992. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.46.1804>> Acesso em 18 mai 2019.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G. Eds., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. **Imperial College Press**, London, UK, 1998.

SALVETAT-DELMOTTE, J-P.; RUBIO, A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. **Carbon**, [S.I.], v. 40, n. 10, p. 1729-1734, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000862230200012X>> Acesso em 12 mai 2019.

SANES, J.; SAURÍN, N.; CARRIÓN, F. J.; OJADOS, G.; BERMÚDEZ, M. D. Synergy between single-walled carbon nanotubes and ionic liquid in epoxy resin nanocomposites. **Composites Part B: Engineering** [S.I.], v. 105, p. 149-, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359836816306795>> Acesso em 17 abr. 2019.

SASTRY, N. V.; VAGHELA, N. M.; MACWAN, P. M.; SONI, S. S.; ASWAL, V. K.; GIBAUD, A. Aggregation behavior of pyridinium based ionic liquids in water – Surface tension, ¹H NMR chemical shifts, SANS and SAXS measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**. [S.I.], v. 371, p. 52–61, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021979712000082>> Acesso em 24 abr. 2019.

SILVA, A. A.; LIVI, S.; NETTO, D. B.; SOARES, B. G.; DUCHET, J.; GÉRARD, J-F. NEW epoxy systems based on ionic liquid. **Polymer** [S.I.], v.54, p. 2123-, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113001420>> Acesso em 18 jun. 2019.

SNEDDEN, P.; COOPER, A. I.; SCOTT, K.; WINTERTON, N. Cross-Linked Polymer-Ionic Liquid Composite Materials. **Macromolecules** [S.I.], v. 36 p. 4549-4556, 2003. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma021710n>> Acesso em 25 abr. 2019.

SPANGE, S.; LUNGWITZ, R.; SCHADE, A. Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v.192, p. 137–143, 2014. Disponível em: < [doi:10.1016/j.molliq.2013.06.016](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.06.016)> Acesso em 17 abr. 2019.

SPITALSKY, Z.; TISIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, [S.I.], v. 35, n.3, p. 357-401, 2010. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000859>> Acesso em 18 jan. 2019.

SOARES, B.G.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J-F. Synthesis and Characterization of Epoxy/MCDEA Networks Modified WITH Imidazolium-Based Ionics Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.I.], v. 296, p. 826-834, 2011. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201000388> > Acesso em 11 mar. 2019.

SOARES, B. G.; SILVA, A. A.; LIVI, S.; DUCHET-RUMEAU, J.; GERARD, J. F. New Epoxy/Jeffamine networks modified with ionic liquids. *Journal of Applied Polymer Science*, **Journal Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 131, p. 39843-, 2014. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.39834> > Acesso em 10 mar. 2019.

SOARES, B. G. et al. Preparation of Epoxy/Jeffamine Networks Modified With Phosphonium Based Ionic Liquids. **Macromolecular Materials and Engineering**. [S.I.], v. 300, p.312-319, 2015. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mame.201400293>> Acesso em 14 abr. 2019.

SOARES, B. G.; RIANY, N.; SILVA, A. A.; BARRA, G. M. O.; LIVI, S. Dual-role of phosphonium – Based ionic liquid in epoxy/MWCNT systems: Electric, rheological behavior and electromagnetic interference shielding effectiveness. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 84, p. 77-88, 2016. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305716306498>> Acesso em 20 abr. 2019.

SOARES, B. G. Ionic liquid: a smart approach for developing conducting Polymer composites. **Journal of Molecular Liquids** [S.I.], v.262, p. 8-18, 2018. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016773221831273X>> Acesso em 02 jun. 2019.

SOARES, B. G.; ALVES, F. F. Nanostructured epoxy-rubber network modified with MWCNT and ionic liquid: electrical, dynamic-mechanical and adhesion properties. **Polymer Composites** [S.I.], v. 39: E2584-E2594, 2018. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.24852>> Acesso em 07 jun. 2019.

SUAVE, J.; COELHO, L. A. F, AMICO, S. A.; PEZZIN, S. H. Effect of sonication on thermomechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science** [S.I.], v. 509, p.57-, 2009. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-sonication-on-thermo-mechanical-of-epoxy-Suave-Coelho/0d3f409e6454167c9d4320259e1fd343fab595fd>> Acesso em 12 jun. 2019.

TAO, K.; YANG, S.; GRUNLAN, J. C.; KYM, Y. S.; DANG, B.; DENG, Y.; THOMAS, R. L.; WILSON, B. L.; WEY, X. Effects of carbon nanotube fillers on the curing processes of epoxy resin-based composites. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.I.], v. 102, p. 5248-5254, 2006. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.24773>> Acesso em 18 jun. 2019.

THOMASSIN, J. M.; JÉROME, C.; PARDOEN, T.; BAILLY, C.; HUYNEN, I.; DETREMBLEUR, C. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering: R**, [s.I.], v. 74, n. 7, p.211-232, jul. 2013. Elsevier BV. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2013.06.001>> Acesso em 15 jun. 2019.

THROCKMORTON J. A.; WATTERS, A. L.; GENG, X.; PALMESE, G. R. Room temperature ionic liquids for epoxy nanocomposite synthesis: Direct dispersion and cure. **Composites Science and Technology** [S.I.], v.86, p.38-44, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0266353813002583>> Acesso em 11 jun. 2019.

TORIMOTO, T.; TSUDA, T.; OKAZAKI, K-I.; KUWABATA, S. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. **Advanced Materials**, [S.I.], v. 22, n. 11, p. 1196-1221, 2010. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200902184>>. Acesso em 17 out. 2019.

UMECKY, T.; KANAKUBO, M.; IKUSHIMA, Y. Effects of alkyl chain on transport properties in 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates. **Journal of Molecular Liquids**, [S.I.], v. 119, p. 77-81, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732204003010>>. Acesso em 17 mai. 2019.

VILA, J.; GINÉS, P.; PICO, J. M.; FRANJO, C.; JIMÉNEZ, E.; VARELA, L. M.; CABEZA, O. Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids--Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior. **Fluid Phase Equilibria**, [S.I.], v. 242, n. 2, p. 141-146, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378381206000793>>. Acesso em 04 mai. 2019.

VISSER, A. E.; SWATLOWSKI, R. P.; ROGERS, R. D. pH-Dependent partitioning in room temperature ionic liquids provides a link to traditional solvent extraction behavior. **Green Chemistry**. [S.I.], v.2, p. 1-4. 2000. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2000/gc/a908888a>>. Acesso em 19 jun. 2019.

WAKAI, C.; OLEINIKOVA, A.; OTT, M.; WEINGÄRTNER, H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 109, n. 36, p. 17028-17030, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp060125b>>. Acesso em 19 jun. 2019.

WANG, Z. Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) Buckpapers/Epoxy resin matrix nanocomposites. **Composites part A: Applied Science and Manufacturing**, Orlando, v.35, p.1225-1232,2004. Disponível em: <<http://manufacturing.gatech.edu/sites/default/files/uploads/pdf/WangZ-BuckypaperComp-CompA.pdf>> Acesso em 21 jul. 2019.

WANG, J. Y.; CHU, H. B.; LI, Y. Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids. **ACS Nano**, [S.I.], v. 2, p. 2540-2546, 2008. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn800510g>> Acesso em 22 jul. 2019.

WANG, Z.; COLORAD, H. A.; GUO, Z. H.; KIM, H.; PARK, C. L.; HAHN, H. T.; LEE, S. G.; LEE, K. H.; SHANG, Y. Q. Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites. **Materials Research** [S.I.], v.15, p.510-516, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000092>> Acesso em 24 jul. 2019.

WEINGRTNER, H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. **Angewandte Chemie International Edition**. [S.I.], v. 355, p. 654-670. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200604951>> Acesso em 26 jun. 2019.

WIDEGREN, J. A.; LAESECKE, A.; MAGEE, J. W. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. **Chemical Communications**, [S.I.], v. 2005, n. 12, p.1610-1612, 2005. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/cc/b417348a/unauth#!divAbstrac>> Acesso em 09 dez. 2018.

XIE, Z.; MAI, Y.; ZHOU, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in Polymer matrix: A review. **Materials Science and Engineering** [S.l.], v.49, p.89-, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X05000641>> Acesso em 19 jul. 2019.

WANG, Z.; COLORAD, H. A.; GUO, Z. H.; KIM, H.; PARK, C. L.; HAHN, H. T.; LEE, S. G.; LEE, K. H.; SHANG, Y. Q. Effective functionalization of carbon nanotubes for bisphenol F epoxy matrix composites. **Materials Research**. [S.l.], v.15, p. 510-, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392012005000092>> Acesso em 11 jul. 2019.

YU, M-F.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; RUOFF, R. S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. **Science**, [S.l.], v. 287, n. 5453, p. 637-640, 2000. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/287/5453/637>> Acesso em 21 jul. 2019.

YU, B.; ZHOU, F.; UM, Z. G.; LIANG, Y. M.; LIU, W. M. Tribological properties of ultrathin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. **Tribology International**, [S.l.], v. 39, n. 9, p. 879-887, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X05002343>> Acesso em 02 ago. 2019.

ZARBIN, A.J.G. Química de (Nano)materiais. **Química Nova**, [S.l.], v. 30, n.6, p 1469 – 1479, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>> Acesso em 16 mar. 2019.

ZHANG, S.; ZHANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Y.; LI, X.; SHI, J.; GUO, Z. Dispersion of modified carbon nanotubes in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate. **J Materials Science** [S.l.], v.4, p. 3123-3126, 2006. Disponível em: <<https://search.proquest.com/openview/6124840b4d18e20ec0a0cb67568ccf55/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2043599>> Acesso em 08 jul. 2019.

ZHENG, X.; LI, D.; FENG, C.; CHEN, X. Thermal properties and non-isothermal curing kinetics of carbon nanotubes/ionic liquid/epoxy resin systems. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v.618, p.18-25, 2015. Disponível em:< <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603115003639>>. Acesso em 21 ago. 2019.

APÊNDICE – PUBLICAÇÕES DO DOUTORADO

CARVALHO, A.P.; PONTES, K.P., SANTOS, D.F.. SIRQUEIRA, A.S., SOARES, B.G. Effects of Rotor Speed on Peroxide/Bismaleimide Cured Polypropylene/Nitrile Rubber Thermoplastic Vulcanizates (TPVs). **Materials Research**, [S.l.], v.21, p.1-10, 2018.

CARVALHO, Anna Paula; SANTOS, Danielle Ferreira; SOARES, Bluma Guenther. Epoxy/imidazolium-based ionic liquid systems: The effect of the hardener on the curing behavior, thermal stability and microwave absorbing properties. **Journal of Applied Polymer Science**. [S.l.], v. 136, p. 48326, 2019

DOS SANTOS, D. F.; SOARES, B. G. Estudo do efeito dispersivo de líquido iônico em nanocompósito de nanotubos de carbono em resina epóxi. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIA DOS MATERIAIS, 22., 2016, Natal. **Anais...**

Natal: [S.n.], 2016. Apresentação poster.

DOS SANTOS, D. F.; SOARES, B. G.; CARVALHO, A. P. A. Estudo das propriedades dinâmico-mecânicas, reológicas e condutora do líquido dietilfosfato de tributila (etil) fosfônio atuando como agente de cura em nanocompósitos de resina epóxi e nanotubos de carbono. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23., 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...**

Foz do Iguaçu: [S.n.], 2018. Apresentação poster.

SANTOS, D. F.; CARVALHO, A. P. A.; SOARES, B. G.; BORGES, L. M. S. A. Estudo do comportamento adesivo de nanocompósitos à base de resina epoxídica e nanotubos de carbono aplicando validação numérica. **Revista de Ciência, Tecnologia e Inovação**, [S.l.],v.3, n. 5, p.25-32, 2019.

SANTOS, Danielle Ferreira; CARVALHO, Anna Paula; SOARES, Bluma Guenther. Phosphonium-based ionic liquid as crosslinker/dispersing agent for Epoxy/ Carbon Nanotube Nanocomposites: electrical and dynamic-mechanical properties. **Journal of Materials Science**. [S.l.], v. 55, p. 2077-2089, 2020.

SANTOS, D.F.; SOARES, B.G. Study of the reactive compatibilization of vulcanized thermoplastic elastomer NBR/EVASH/PP using the thiolene technique. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 16., 2017, Gramado. **Anais...** Gramado: [S.n.], 2017. Apresentação poster.

SANTOS, D. F.; SOARES, B. G. Study of the dynamic-mechanical, rheological and conductive properties of tributyl (ethyl)-phosphonium diethylphosphate liquid acting as curing agent in epoxy resin nanocomposites and carbon nanotubes. In: Congresso da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 17., 2018, Natal. **Anais...** Natal: [S.n.], 2018. Apresentação poster.

SOARES, B. G.; CARVALHO, A. P. A.; DOS SANTOS, D. F. Estudo do processo de cura e propriedades térmicas de sistemas epóxi-BMI_m.BF₄ com anidrido e epóxi-amina aromática: efeito catalítico de líquido iônico imidazólico. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 23.; 2018, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: [S.n.], 2018. Apresentação poster.

