



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

JÉSSICA MARCON BRESSANIN

**SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES ELÉTRICOS DE POLI (METACRILATO DE  
METILA) EM FUNÇÃO DO TEOR DE NANOTUBOS DE CARBONO E DA  
ENERGIA ULTRASSÔNICA**

**SYNTHESIS VIA *IN SITU* POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF  
POLY (METHYL METACRYLATE) ELECTRIC CONDUCTING  
NANOCOMPOSITES IN FUNCTION OF THE CONTENT OF CARBON  
NANOTUBES AND ULTRASONIC ENERGY**

CAMPINAS

2017

JÉSSICA MARCON BRESSANIN

**SÍNTESE VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS CONDUTORES ELÉTRICOS DE POLI (METACRILATO DE  
METILA) EM FUNÇÃO DO TEOR DE NANOTUBOS DE CARBONO E DA  
ENERGIA ULTRASSÔNICA**

*Dissertação apresentada à  
Faculdade de Engenharia Química  
da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do título  
de Mestra em Engenharia  
Química.*

*Orientador:* Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA JÉSSICA  
MARCON BRESSANIN, E ORIENTADA  
PELO PROF. DR. JULIO ROBERTO BARTOLI.

CAMPINAS

2017

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B754s Bressanin, Jéssica Marcon, 1991-  
Síntese via polimerização in situ e caracterização de nanocompósitos condutores elétricos de poli(metacrilato de metila) em função do teor de nanotubos de carbono e da energia ultrassônica / Jéssica Marcon Bressanin. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Julio Roberto Bartoli.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Nanocompósitos poliméricos. 2. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 3. Polimetil metacrilato. 4. Polimerização in situ. 5. Condutividade elétrica. I. Bartoli, Julio Roberto, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Synthesis via in situ polymerization and characterization of poly(methyl methacrylate) electric conducting nanocomposites in function of the content of carbon nanotubes and ultrasonic energy

**Palavras-chave em inglês:**

Polymer nanocomposites  
Multiwalled carbon nanotubes  
Poly(methyl methacrylate)  
In situ polymerization  
Electrical conductivity

**Área de concentração:** Ciência e Tecnologia de Materiais

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Julio Roberto Bartoli [Orientador]  
Inés Pereyra

Liliane Maria Ferrareso Lona

**Data de defesa:** 26-01-2017

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Jéssica Marcon Bressanin e aprovada em 26 de janeiro de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Julio Roberto Bartoli (Orientador)

---

Profa. Dra. Inés Pereyra

---

Profa. Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona

Observação: A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

"Quando quiser fazer algo, por mais difícil que pareça, comece.

E quando se der conta, terá acabado."

*Albertina Benzi Marcon*

## AGRADECIMENTOS

A Deus;

Aos meus pais, Rosa e João Pedro, pelo amor, ensinamentos, apoio e dedicação;  
A minha avó Albertina (*In memoriam*) e tia Maria Angélica por serem também minhas  
"mães";

A minha família e aos meus amigos que sempre me incentivaram;

Ao Prof. Julio Roberto Bartoli pela amizade, confiança, orientação, dedicação e  
ensinamentos;

À Faculdade de Engenharia Química e à Universidade Estadual de Campinas pela  
oportunidade de aprendizado;

À Prof<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona e ao Dr. Fernando Ely pela participação na  
banca de qualificação e pelos comentários, que enriqueceram muito este trabalho;

À Prof<sup>a</sup>. Inés Pereyra, Prof<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona, Prof<sup>a</sup>. Elisabeth Grillo  
Fernandes e ao Prof. Marcelo Carreño pela participação na banca de defesa desta  
dissertação de mestrado;

À Prof<sup>a</sup>. Elisabeth Grillo Fernandes pela realização de diversas análises, dedicação e  
valiosos comentários;

Ao Dr. Fernando Ely e Ágatha Matsumoto (Centro de Tecnologia da Informação  
Renato Archer);

Ao Prof. Stanislav Moshkalev e Mara Canesqui (CCS/FEEC/UNICAMP);

Ao Prof. Jorge Alberto Soares Tenório e Dr. Victor Bridi Telles (LAREX/POLI/USP);

Ao Prof. L. O. Ladeira e ao Dr. Thiago Cunha (Laboratório de Nanomateriais do  
Departamento de Física da UFMG);

Ao Prof. Maurizio Prato, Dr<sup>a</sup>. Caroline Hadad e Alexa Lorenzon (*Carbon  
Nanotechnology Group/UNITS/ Itália*);

À Dr<sup>a</sup>. Lamia Zuniga Linan (FEQ/UNICAMP);

À Prof<sup>a</sup>. Marcia Temperini e Dr<sup>a</sup>. Mónica López (Laboratório de Espectroscopia Molecular, LEM/IQ/USP);

Ao Prof. Edson Noriyuki Ito (Laboratório de Ultramicrotomia, DEMat/UFRN);

Ao Prof. Fernando Galembeck e Douglas Soares (IQ/UNICAMP);

Ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP e aos técnicos, Adilson Brandão, Celso Camargo e Lucélia Luisa;

Ao Disney Ricardo Thomazelli (LACAM/ FEQ/UNICAMP);

Ao CNPq, CAPES e FAPESP;

À Unigel;

Aos colegas dos LMDON/ UNICAMP: Valdir Assis, Marcel Marchesin, Cesar Ishiuchi, Cristina Ikehara, Melina Mituo, Ricarco Cecci, Rafael Affonso Netto, Marina Fernandes Cosate de Andrade, Tiago Leonardi e Bruna Rosa Prado.

## RESUMO

Nanotubos de carbono possuem elevadas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, que podem ser incorporadas a matrizes poliméricas para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, revestimentos antiestáticos, materiais para blindagem a interferências eletromagnéticas, entre outras. Porém, para que suas propriedades sejam transferidas à matriz é necessário que estejam intimamente dispersos no polímero. Este trabalho propõe a fabricação de nanocompósitos condutores elétricos a base de PMMA/NTCPM sintetizados por meio de polimerização *in situ*, em solução, e com aplicação de energia ultrassônica por sonda. O efeito das variáveis teor de NTCPM e amplitude do ultrassom nas propriedades elétricas, térmicas e estruturais dos nanocompósitos foram estudados com o auxílio de um planejamento fatorial de experimentos. Filmes obtidos por *casting* apresentaram resistividade de superfície da ordem de  $10^2 \Omega/\text{sq}$  ou condutividade elétrica de 10 S/m. Os nanocompósitos apresentaram um aumento de aproximadamente 15 °C na temperatura de degradação térmica em relação a amostra de PMMA sintetizada sem ultrassom. Observou-se uma diminuição na massa molar numérica média nas amostras de PMMA sintetizadas na presença de ultrassom. Na caracterização via FTIR dos nanocompósitos, verificou-se a formação de ligações C-C entre PMMA e NTC. Houve um ligeiro deslocamento das bandas D e G' do Raman para maiores valores de número de onda nos NTCPM após purificação com HCl e também nos nanocompósitos. Isto pode estar associado ao desmaranhamento e dispersão dos feixes de nanotubos. A funcionalização covalente usando 4-[(N-Boc)aminometil]anilina dos NTCPM também foi estudada com o objetivo de auxiliar a sua dispersão na matriz polimérica. A presença do grupo benzilamina enxertado na superfície dos NTCPM foi confirmada e quantificada por TGA em atmosfera inerte e pelo *Kaiser Test*. Foram realizados ensaios preliminares estudando-se a síntese de nanocompósitos contendo os NTCPM funcionalizados.

Palavras-chave: Nanocompósitos Poliméricos, Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas, Polimetacrilato de Metila, Polimerização *In Situ*, Reações Sonoquímicas, Condutividade Elétrica, Resistividade de Superfície.

## ABSTRACT

Carbon nanotubes have superior mechanical, electrical and thermal properties that can be incorporated into polymeric matrices for applications in optoelectronic devices, antistatic coatings, electromagnetic shielding materials, among others. However, in order to transfer their properties to the matrix they must be intimately dispersed. This work proposes the preparation of conductive nanocomposites based on PMMA/MWCNT synthesized by *in situ* solution polymerization and with probe sonication. The effect of the NTCPM contents and ultrasound amplitude on the electrical, thermal and structural properties of the nanocomposites were studied using a factorial experimental design. Casting films have showed surface resistivity of  $10^2 \Omega/\text{sq}$  or electrical conductivity of 10 S/m. An increase of approximately 15 °C at the thermal degradation temperature was obtained for the nanocomposites when they are compared with the PMMA sample synthesized without sonication. A decrease on the number-average molecular mass of de PMMA synthesized with sonication was observed. FTIR analysis of nanocomposites showed a new peak from C-C bond between PMMA and NTC. There was a slight displacement of the D and G' Raman bands for higher wavenumbers for NTCPM after HCl purification and also for the nanocomposites. This could be associated with the disentanglement and dispersion of the nanotube bundles. Covalent functionalization of MWCNT using 4 - [(N-Boc) aminomethyl]aniline was also studied to aid its dispersion in polymeric matrices. Functionalization of NTCPM was confirmed and quantified by TGA under inert atmosphere and by Kaiser Test. Preliminary tests were performed to study the synthesis of nanocomposites containing MWCNT with the benzylamine group grafted on its surface.

Key-words: Polymer Nanocomposites, Multiwalled Carbon Nanotubes, Poly (Methyl Methacrylate), *In Situ* Polymerization, Sonochemical Reactions, Surface Resistivity, Electrical Conductivity.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- CECCI, R.; MARCHESIN, M. S.; BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; FERNANDES, E. G. Estudo dos parâmetros cinéticos de compósitos híbridos de PMMA/NTC produzidos viapolimerização in situ. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2012, Búzios, RJ, Brasil.
- MARCHESIN, M. S.; CECCI, R.; BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; FERNANDES, E. G. Nanocompósitos de PMMA/NTCPM como eletrodos transparentes obtidos via polimerização in situ. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2012, Búzios, RJ, Brasil.
- MARCHESIN, M. S.; CECCI, R.; BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; YAMAMOTO, I. A.; CARREÑO, M. N. P.; PEREYRA, I. Desenvolvimento de nanocompósitos de PMMA/NTCPM para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e células solares fotovoltaicas. Revista Brasileira de Energia Solar, v. 4, p. 85 - 92, 2013.
- CECCI, R. R. R.; BRESSANIN, J. M.; FERNANDES, E. G.; BARTOLI, J. R. Kinetic Study of Thermal Degradation of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposite Films and Their Optical Properties. In: European Polymer Federation Congress (EPF), 2013, Pisa, Italy.
- BRESSANIN, J. M.; ASSIS JÚNIOR, V. A.; MARCEL S. MARCHESIN, M. S.; CECCI, R.; BARTOLI, J. R.; DÁVILA M. A. Perspectivas para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos contendo nanotubos de carbono. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. 2015, Natal, RN, Brasil.
- BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; TENÓRIO, J. A. S.; TELLES, V. B.; FERNANDES, E. G.; ELY, F. Síntese de nanocompósitos PMMA/NTCPM para obtenção de filmes semicondutores. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2016, Fortaleza, CE, Brasil.\*

\*Prêmio de melhor trabalho (categoria pôster) no XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ 2016).

BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; HADAD, C.; LORENZON, A.; PRATO, M.  
Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with protected  
(aminomethyl)aniline. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA. 2016, Fortaleza, CE, Brasil.

ANDRADE, M. F. C.; BRESSANIN, J. M. IKEHARA, C.; MITUO, M., ISHIUCHI, C.;  
BARTOL, J. R. Thermal degradation and kinetic study of PMMA/MWCNT  
nanocomposites by TGA analysis and Broido method. In: XV Brazilian  
MRS Meeting. 2016, Campinas, SP, Brasil.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um NTCPS (A), NTCPM (B) e micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura em camadas de um NTCPM (C). .....	32
Figura 2. Diagrama esquemático da folha de grafeno (A) enrolando-se para formar NTC de diferentes quiralidades: <i>armchair</i> (B), <i>zig-zag</i> (C) e <i>chiral</i> (D). .....	33
Figura 3. Aplicações potenciais de materiais condutores e semicondutores.....	36
Figura 4. Representação esquemática da curva percolação elétrica (A) e formação da rede interconectada de NTC (B).....	46
Figura 5. Mecanismo de polimerização via radicais livres do MMA com iniciador AIBN.....	51
Figura 6. Imagem METAR mostrando (A) detalhes das paredes das nanopartículas e (B) regiões de contato entre os NTCPM (setas) dispersos aleatoriamente na matriz de PMMA.....	58
Figura 7. Montagem experimental para purificação dos NTCPM.....	63
Figura 8. Estrutura da 4-[(N-Boc) aminometil]anilina.....	64
Figura 9. Diagrama de blocos da etapa de funcionalização dos NTCPM. ....	66
Figura 10. Diagrama de blocos da etapa de desproteção da benzilamina.....	67
Figura 11. Esquema representativo das etapas de funcionalização covalente dos NTCPM e desproteção.....	68
Figura 12. Curvas TG e DTG, em atmosfera oxidativa, dos NTCPM UFMG antes ( <i>p</i> -UFMG 87) e após ( <i>p</i> -UFMG 98) a etapa de purificação.....	72
Figura 13. Curvas TG e DTG dos NTCPM UFMG 87 prístino (linhas azuis pontilhadas), após funcionalização covalente (linhas verdes sólidas) e após desproteção (linhas vermelhas tracejadas) em atmosfera de nitrogênio. ....	74
Figura 14. Curvas TG e DTG dos NTCPM UFMG 98 prístino (linhas azuis pontilhadas), após funcionalização covalente (linhas verdes sólidas) e após desproteção (linhas vermelhas tracejadas) em atmosfera de nitrogênio. ....	75
Figura 15. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM UFMG 87 (sem purificação) antes e após as reações de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -UFMG 87, <i>f</i> -UFMG 87 e <i>d</i> -UFMG 87), média de 5 repetições em cada caso.....	76
Figura 16. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM UFMG 98 (após purificação) antes e após as reações de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -UFMG 98, <i>f</i> -UFMG 98 e <i>d</i> -UFMG 98), média de 5, 3 e 4 repetições respectivamente. ....	77

Figura 17. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM Chengdu antes e após as reações de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -Chengdu, <i>f</i> -Chengdu e <i>d</i> -Chengdu), média de 3, 5 e 5 repetições, respectivamente. ....	77
Figura 18. Espectros Raman das bandas D e G dos três tipos de NTCPMs - UFMG 87 (A), UFMG 98 (B) e Chengdu (C) - prístinos (linhas azuis ou inferiores), após funcionalização covalente (linhas verdes ou intermediárias) e após desproteção da benzilamina (linhas vermelhas ou superiores). ....	79
Figura 19. Mecanismo de reação do <i>Kaiser Test</i> com formação do complexo A, responsável pela absorção em 570 nm. ....	84
Figura 20. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos NTCPM <i>p</i> -UFMG 87 com ampliação de 50.000 (A), 100.000 (B) e 150.000 (C) vezes. ....	86
Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos NTCPM <i>p</i> -UFMG 98 com ampliação de 50.000 (A), 100.000 (B) e 150.000 (C) vezes. ....	87
Figura 22. MEV/EDS dos NTCPM UFMG não purificados e não funcionalizados ....	89
Figura 23. MEV/EDS dos NTCPM UFMG purificados e não funcionalizados ....	89
Figura 24. Montagem do sistema experimental da purificação do MMA. ....	94
Figura 25. Montagem do sistema experimental para aplicação de energia ultrassônica. ....	95
Figura 26. Exemplo de amostra retangular de comprimento finito <i>a</i> , largura finita <i>d</i> e espessura <i>w</i> , depositadas sobre substrato não condutor. ....	104
Figura 27. Amostra de formato irregular com quatro terminais de contato em posições arbitrárias na periferia. ....	105
Figura 28. Amostra preparada (A) para medição das propriedades elétricas pelo método de Van der Pauw (B). ....	107
Figura 29. Vidraria utilizada para aspensão da solução de PMMA/NTCPM diluída em clorofórmio. ....	113
Figura 30. Diagrama de Pareto. ....	116
Figura 31. Diagrama de contorno para a energia (J) em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM. ....	119
Figura 32. Superfície de resposta para energia em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM. ....	119
Figura 33. Distribuições de Massa Molar das amostras de PMMA 0 (A), PMMA 26 (B), PMMA 38 (C), PMMA 50 (D) e controle Plexiglas® (E). ....	121
Figura 34. Comparação entre os valores de resistividade superficial (kΩ/sq) experimentais (método de quatro pontas colineares) e preditos pelo modelo ajustado. ....	132

Figura 35. Superfície de resposta para a resistividade superficial em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de quatro pontas lineares).....	133
Figura 36. Comparação entre os valores de condutividade elétrica (S/m) experimentais (método de quatro pontas colineares) e preditos pelo modelo ajustado.....	137
Figura 37. Superfície de resposta para a condutividade elétrica em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de quatro pontas colineares). .	137
Figura 38. Gráfico Tensão vs. Corrente obtido para o filme referente ao ensaio 1 na primeira direção avaliada no método de Van der Pauw. ....	138
Figura 39. Comparação entre os valores de resistividade superficial (kΩ/sq) experimentais (método de Van der Pauw) e preditos pelo modelo ajustado.....	143
Figura 40. Superfície de resposta para a resposta resistividade superficial em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de Van der Pauw).....	144
Figura 41. Comparação entre os valores de condutividade elétrica (S/m) experimentais (método de Van der Pauw) e preditos pelo modelo ajustado.....	146
Figura 42. Superfície de resposta para a resposta condutividade elétrica em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de Van der Pauw).....	147
Figura 43. Curva de percolação elétrica dos filmes de PMMA/NTCPM obtidos por <i>casting</i> ; no inserto está destacada a região do gr. ....	151
Figura 44. Ajuste linear de $\log(\sigma)$ vs. $\log(p - p_c)$ , com $p_c = 0,001$ ou $0,1\%$ . ....	152
Figura 45. Filme condutor (ensaio 2) empregado para fechar o circuito elétrico (A) e acender a lâmpada (B).....	155
Figura 46. Filme condutor (ensaio 9) (A) empregado diretamente para fechar o circuito elétrico e acender a lâmpada (B) e oxidação dos contatos elétricos metálicos convencionais (C).....	156
Figura 47. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA Plexiglas®, PMMA 0, PMMA 50 e Ensaio 4 em nitrogênio a $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	160
Figura 48. O efeito da massa molecular numérica média ( $M_n$ ) nas curvas DTG da decomposição térmica das amostras de PMMA obtidas por polimerização radicalar: PMMA 0 ( $M_n = 46.305$ ); PMMA 26 ( $M_n = 31.058$ ); PMMA 38 ( $M_n = 34.276$ ) e PMMA 50 ( $M_n = 35.017$ ). ....	165
Figura 49. Curvas DTG da decomposição térmica das amostras de PMMA e PMMA/NTCPM obtidas por polimerização radicalar. ....	166
Figura 50. Espectro FTIR-ATR na região de $4000$ a $650\text{ cm}^{-1}$ do filme de PMMA 0. ....	168
Figura 51. Comparação entre os espectros de absorção FTIR-ATR das amostras de PMMA sintetizadas e Plexiglas, na região de $1.800$ a $650\text{ cm}^{-1}$ .....	169

Figura 52. Comparação entre os espectros de absorção FTIR-ATR das amostras de PMMA/NTCPM dos Ensaios 1 a 11, na região de 1.800 a 650 $\text{cm}^{-1}$ .....	169
Figura 53. Espectros FTIR-ATR das amostras de PMMA 26 (0% de NTCPM) e do nanocompósito 5%A26 (5% em massa de NTCPM), ambas sintetizadas com 26% de amplitude relativa do ultrassom.....	174
Figura 54. Espectros Raman (532 nm) das amostras PMMA 26, PMMA 38, e dos nanocompósitos PMMA/NTCPM referentes aos ensaios 1, 2 e 9.....	175
Figura 55. Espectros Raman (532 nm) das bandas D e G dos nanocompósitos Ensaios 1, 2 e 9 em comparação com o PMMA 26 e com os NTCPM <i>p</i> -UFMG 87 e <i>p</i> -UFMG 98, a linha tracejada destaca os deslocamentos das bandas.....	177
Figura 56. Espectros Raman (532 nm) do nanocompósito de PMMA/NTCPM ensaio 9 em comparação os NTCPM <i>p</i> -UFMG 87 (não purificados) e <i>p</i> -UFMG 98 (utilizados na síntese dos nanocompósitos); nos insertos são destacados os deslocamentos das bandas.....	179
Figura 57. Comparação entre os espectros Raman(532 nm) do PMMA 26 (26% amplitude) e dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM - ensaios 1 (1% de NTCPM, 26% de amplitude) e 2 (2% de NTCPM, 26% de amplitude) e 9 (2,2% de NTCPM, 38% de amplitude). .....	180
Figura 58. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do PMMA 26 com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B) e 10.000 (C) vezes.....	182
Figura 59. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme ( <i>casting</i> ) de PMMA/NTCPM ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de amplitude do ultrassom) com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B), 10.000 (C) e 20.000 (D) vezes. ....	183
Figura 60. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme ( <i>casting</i> ) de PMMA/NTCPM ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de amplitude do ultrassom) com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B) e 10.000 (C) vezes.....	184
Figura 61. Micrografia eletrônicas de varredura (MEV) da região da fratura do filme ( <i>casting</i> ) de PMMA 26.....	185
Figura 62. MEV da fratura do filme ( <i>casting</i> ) de PMMA/NTCPM Ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de amplitude do ultrassom). .....	186
Figura 63. MEV da fratura do filme ( <i>casting</i> ) de PMMA/NTCPM Ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de amplitude do ultrassom). .....	186
Figura 64. Representação da fratura de um nanocompósito com rompimento dos NTC (A) e sua retirada da matriz, <i>pull-out</i> (B). .....	187
Figura 65. Imagens dos NTCPM em matriz de PMMA (Ensaio 8) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com ampliação de 50.000 (A), 25.000 (B) e 20.000 (C) vezes. ....	189

Figura 66. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme de PMMA/NTCPM <i>p</i> -UFMG 98-1 obtido por <i>casting</i> e após diluição da solução, com ampliação de 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B, C e D).....	207
Figura 67. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme de PMMA/NTCPM <i>d</i> -UFMG 98-1 obtido por <i>casting</i> e após diluição da solução, com ampliação de 5000 vezes (A e B) e 10000 vezes (C e D).....	208
Figura 68. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs Chengdu antes e após as etapas de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -Chengdu, <i>f</i> -Chengdu e <i>d</i> -Chengdu) com 3, 5 e 5 repetições, respectivamente.....	231
Figura 69. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs UFMG 87 antes e após as etapas de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -UFMG 87, <i>f</i> -UFMG 87 e <i>d</i> -UFMG 87) com 5 repetições cada. ....	232
Figura 70. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs UFMG 98 antes e após as etapas de funcionalização e desproteção ( <i>p</i> -UFMG 98, <i>f</i> -UFMG 98 e <i>d</i> -UFMG 98) com 5, 3 e 4 repetições cada. ....	232
Figura 71. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA Plexiglas® em nitrogênio a 10 °C/min.....	235
Figura 72. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 0 em nitrogênio a 10 °C/min. ....	236
Figura 73. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 26 em nitrogênio a 10 °C/min. ....	236
Figura 74. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 38 em nitrogênio a 10 °C/min. ....	237
Figura 75. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 50 em nitrogênio a 10 °C/min. ....	237
Figura 76. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 1 em nitrogênio a 10 °C/min.....	238
Figura 77. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 2 em nitrogênio a 10 °C/min.....	238
Figura 78. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 3 em nitrogênio a 10 °C/min.....	239
Figura 79. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 4 em nitrogênio a 10 °C/min.....	239
Figura 80. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 5 em nitrogênio a 10 °C/min.....	240
Figura 81. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 6 em nitrogênio a 10 °C/min.....	240

Figura 82. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 7 em nitrogênio a 10 °C/min.....	241
Figura 83. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 8 em nitrogênio a 10 °C/min.....	241
Figura 84. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 9 em nitrogênio a 10 °C/min.....	242
Figura 85. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio10 em nitrogênio a 10 °C/min.....	242
Figura 86. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 11 em nitrogênio a 10 °C/min.....	243
Figura 87. Espectros Raman (532 nm) do PMMA 26 com 5 repetições.....	244
Figura 88. Espectros Raman (532 nm) do PMMA 38 com 3 repetições.....	245
Figura 89. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 1 (1% de NTCPM e 2 26% de Amplitude) com 5 repetições.....	245
Figura 90. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de Amplitude) com 5 repetições.....	246
Figura 91. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de Amplitude) com 4 repetições.....	246

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades mecânicas, ópticas e preço dos polímeros PC, PET, PMMA e PS. ....	47
Tabela 2. Temperaturas na máxima taxa de variação de massa e massa residual a 900 °C (atmosfera oxidativa) para os NTCPM <i>p</i> -UFMG.....	73
Tabela 3. Concentração de grupos funcionais nos <i>d</i> -NTCPM determinada através do resultado da análise termogravimétrica à 400 °C.....	75
Tabela 4. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de NTCPM (valores médios). ....	78
Tabela 5. Relação entre as intensidades (I) das bandas D e G dos NTCPM de diferentes procedências, considerando-se as repetições das análises.....	80
Tabela 6. Quantidade de grupos funcionais por grama de NTCPM através do <i>Kaiser Test</i> . ....	84
Tabela 7. Análise semiquantitativa baseada em EDS dos nanotubos submetidos a diferentes tratamentos.....	88
Tabela 8. Valores para o delineamento composto central rotacional (DCCR). ....	97
Tabela 9. Matriz do delineamento fatorial (DCCR) com 11 ensaios.....	97
Tabela 10. Ensaios para o PMMA sem NTCPM. ....	98
Tabela 11. Potência e energia do ultrassom a cada 5 minutos de sonicação ativa referentes aos ensaios sem NTC, ensaios 1 a 11 e ensaios contendo 0,5, 5 e 10% de teor de NTCPM. ....	114
Tabela 12. Resultados de energia acumulada no estudo do teor de NTCPM e amplitude do ultrassom. ....	115
Tabela 13. Coeficientes de regressão para a resposta energia. ....	116
Tabela 14. Análise de variância para o modelo ajustado. ....	117
Tabela 15. Comparação entre valores de energia experimentais ....	118
Tabela 16. Massas molares e dispersidades das amostras de PMMA sem NTCPM. ....	120
Tabela 17. Medições da resistividade superficial obtidas diretamente através do método de quatro pontas colineares (equipamento FPP - 2000) e espessura dos filmes de PMMA/NTCPM ( <i>casting</i> ).....	127
Tabela 18. Valores médios e desvio padrão da resistividade superficial medida pelo método de quatro pontas colineares, espessura, resistividade volumétrica e condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM obtidos por <i>casting</i> .....	129

Tabela 19. Coeficientes de regressão para a resistividade superficial média obtida através do método de quatro pontas colineares.....	130
Tabela 20. Análise de variância para o modelo de $\rho_S$ ajustado. ....	131
Tabela 21. Comparação entre valores de $\rho_S$ experimentais (método de quatro pontas colineares), previstos pelo modelo ajustado e desvios. ....	131
Tabela 22. Coeficientes de regressão para a condutividade elétrica média referente às medições através do método de quatro pontas colineares.....	134
Tabela 23. Análise de variância para o modelo de $\sigma$ ajustado. ....	135
Tabela 24. Comparação entre valores de $\sigma$ experimentais (método de quatro pontas colineares), previstos pelo modelo ajustado e desvios. ....	136
Tabela 25. Resistências $R_1$ e $R_2$ dos filmes obtidos por <i>casting</i> para cada ensaio e fator $f$ de Van der Pauw.....	139
Tabela 26. Resistividades superficial e volumétrica, espessura e condutividade dos filmes ( <i>casting</i> ) de PMMA/NTCPM avaliados segundo o método de Van der Pauw. ....	141
Tabela 27. Coeficientes de regressão para a resistividade superficial obtida pelo método de Van der Pauw. ....	142
Tabela 28. Análise de variância para o modelo de $\rho_S$ ajustado. ....	142
Tabela 29. Comparação entre valores de $\rho_S$ experimentais obtidos através do método de Van der Pauw, previstos pelo modelo ajustado e desvios.....	143
Tabela 30. Coeficientes de regressão para a condutividade elétrica obtida a partir do método de Van der Pauw. ....	145
Tabela 31. Análise de variância para o modelo de $\sigma$ ajustado. ....	145
Tabela 32. Comparação entre valores de $\sigma$ experimentais obtidos a partir do método de Van der Pauw, previstos pelo modelo ajustado e desvios.....	146
Tabela 33. Comparação entre os resultados de resistividade superficial ( $\rho_S$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para os dois métodos utilizados. ....	148
Tabela 34. Resistividades superficial ( $\rho_S$ ) e volumétrica ( $\rho_V$ ), espessura ( $w$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos filmes ( <i>casting</i> ) das amostras 0,5%A26, 5%A26 e 10%A26 utilizando o método de Van der Pauw. ....	150
Tabela 35. Limiar de percolação elétrica, condutividade dos NTCPM e expoente crítico obtidos a partir do ajuste linear de $\log(\sigma)$ vs. $\log(p - p_c)$ . ....	152
Tabela 36. Influência do volume reacional na condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM.....	158
Tabela 37. Temperaturas das máximas variações de massa e massa residual a 590 °C das amostras de PMMA e PMMA/NTCPM em $N_2$ a 10 °C/min. ....	162

Tabela 38. Coeficientes de regressão para a temperatura de máxima taxa de degradação do primeiro estágio ( $T_{max1}$ ).....	163
Tabela 39. Coeficientes de regressão para a temperatura de máxima taxa de degradação do segundo estágio ( $T_{max2}$ ).....	163
Tabela 40. Relação entre as intensidades dos picos do espectro FTIR-ATR dos PMMA e dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM. ....	171
Tabela 41. Coeficientes de regressão para a relação $I_2/I_1$ (FTIR) dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.....	172
Tabela 42. Coeficientes de regressão para a relação $I_3/I_1$ (FTIR) dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.....	172
Tabela 43. Valores médios das relações $I_2/I_1$ e $I_3/I_1$ e estimativa por ponto da variância.....	173
Tabela 44. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' e relação $I_D/I_G$ obtidos para as amostras de nanocompósitos e NTCPM (valores médios). ....	176
Tabela 45. Análise semiquantitativa baseada em EDS dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.....	181
Tabela 46. Resistividade superficial dos NTCPM depositados por <i>spray</i> em substrato de vidro, após remoção do PMMA por queima (amostra do ensaio 2: 2% m/m de NTCPM e 26% de amplitude do US).....	192
Tabela 47. Massas dos materiais adicionados em 0,75 mL de clorofórmio nas sínteses dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.....	200
Tabela 48. Potência e energia ultrassom a cada 5 minutos de sonicação ativa referentes aos ensaios com volume reacional de 1 mL. ....	202
Tabela 49. Resistências $R_1$ e $R_2$ dos filmes obtidos por <i>casting</i> a partir do volume reacional de 1 mL com posterior diluição e fator $f$ de Van der Pauw.....	204
Tabela 50. Resistividades superficial e volumétrica, espessura e condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM ( <i>casting</i> ) após diluição do volume reacional (1 mL).....	205
Tabela 51. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de NTCPM.....	233
Tabela 52. Massas dos materiais adicionados em 75 mL de clorofórmio nas sínteses dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM .....	234
Tabela 53. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de PMMA/NTCPM. ....	247

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AIBN	2,2' azobis-(2- isobutironitrila)
ATR	Refletância Total Atenuada
BOC	tert-Butil-oxicarbonila
CVD	Deposição Química de Vapor
DMF	N,N-Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Derivada da curva da Análise Termogravimétrica
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
<i>f</i>	Fator de Van der Pauw
FTIR	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier
G'	Módulo de Armazenamento
G''	Módulos de Perda
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
ITO	Óxido de Estanho e Índio
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA	Metacrilato de metila
$M_n$	Massa Molar Numérica Média
$M_w$	Massa Molecular Ponderal Média
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPS	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
PA	Polianilina
PC	Policarbonato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PET	Politereftalato de etileno
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
OS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
R	Resistência Elétrica

SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
$T_g$	Temperatura de Transição Vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
u. a.	Unidades Arbitrárias
$w$	Espessura
$\rho_s$	Resistividade Superficial
$\rho_v$	Resistividade Volumétrica
$\sigma$	Condutividade Elétrica

# SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT .....	9
TRABALHOS PUBLICADOS.....	10
ÍNDICE DE FIGURAS .....	12
ÍNDICE DE TABELAS .....	18
LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	21
SUMÁRIO.....	23
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	27
1.1 GENERALIDADES E JUSTIFICATIVAS.....	28
1.2 OBJETIVOS.....	29
1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	29
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	31
2.1 NANOTUBOS DE CARBONO .....	32
2.2 PERSPECTIVAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO.....	35
2.2.1 Métodos de Dispersão dos Nanotubos de Carbono .....	37
2.2.2 Filmes Transparentes e Condutores.....	41
2.2.3 Percolação Elétrica .....	45
2.3 POLI (METACRILATO DE METILA) .....	46
2.3.1 Escolha do Polímero.....	46
2.3.2 Polimerização via Radicais Livres.....	49
2.3.3 Efeito da Aplicação de Energia Ultrassônica na Polimerização .....	53
2.4 CONTRIBUIÇÕES DO GRUPO DE PESQUISA.....	56
CAPÍTULO 3: TRATAMENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS .....	60
3.1 INTRODUÇÃO .....	61
3.2 METODOLOGIA .....	62
3.2.1 Purificação dos NTCPM.....	62
3.2.2 Funcionalização dos NTCPM .....	63
3.2.2 a) Etapa de Funcionalização .....	65

3.2.2 b) Etapa de Desproteção .....	67
3.2.3 Caracterização dos NTCPM .....	68
3.2.3 a) Análise Termogravimétrica (TGA) .....	68
3.2.3 b) Espectroscopia Raman .....	69
3.2.3 c) <i>Kaiser Test</i> e Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) .....	70
3.2.3 d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	71
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	72
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	72
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	76
3.3.3 <i>Kaiser Test</i> e Espectroscopia na Região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis).....	83
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	85
3.4 CONCLUSÕES .....	90
CAPÍTULO 4: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA E NTCPM .....	91
4.1 INTRODUÇÃO .....	92
4.2 METODOLOGIA .....	93
4.2.1 Purificação do Monômero .....	94
4.2.2 Síntese dos Nanocompósitos poliméricos contendo NTCPM <i>p</i> -UFMG 98 95	
4.2.2.a) Considerações Sobre o Processo de Ultrassom .....	99
4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	101
4.2.4 Caracterização de Filmes Poliméricos Obtidos por <i>Casting</i> .....	102
4.2.4 a) Caracterização Elétrica dos Filmes de PMMA/NTCPM.....	102
4.2.4 b) Análise Termogravimétrica (TGA) .....	109
4.2.4 c) Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR).....	109
4.2.4 d) Espectroscopia Raman .....	110
4.2.4 e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	110
4.2.4 f) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	111

4.2.5 Obtenção de Filmes Poliméricos Através de Deposição por <i>Spray</i> .....	111
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	113
4.3.1 Síntese dos Nanocompósitos Poliméricos.....	113
4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	120
4.3.3 Caracterização dos Filmes Poliméricos Obtidos por <i>Casting</i> .....	126
4.3.3 a) Caracterização Elétrica dos Filmes de PMMA/NTCPM Obtidos por <i>Casting</i> .....	126
4.3.3 b) Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos de PMMA/NTCPM .....	159
4.3.3 c) Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR).....	166
4.3.3 d) Espectroscopia Raman .....	175
4.3.3 e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) .....	180
4.3.3 f) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	188
4.3.4 Filmes de PMMA/NTCPM Depositados por <i>Spray</i> .....	190
4.4 CONCLUSÕES .....	193
CAPÍTULO 5: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PMMA E NTCPM FUNCIONALIZADOS .....	197
5.1 INTRODUÇÃO .....	198
5.2 METODOLOGIA .....	198
5.2.1 Síntese de Nanocompósitos de PMMA/ NTCPM com Volume Reacional de 1 mL.....	198
5.2.2 Obtenção e Caracterização de Filmes por <i>Casting</i> .....	200
5.2.2 a) Propriedades Elétricas .....	201
5.2.2 b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	201
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	202
5.3.1 Síntese de Nanocompósitos de PMMA/NTCPM com Volume Reacional de 1 mL.....	202
5.3.2 Obtenção e Caracterização de Filmes por <i>Casting</i> .....	203
5.3.2 a) Propriedades Elétricas .....	203
5.3.2 b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	207
5.3 CONCLUSÕES .....	209

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES .....	210
6.1 CONCLUSÕES GERAIS .....	211
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	213
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	215
APÊNDICE 1. ESPECTROS RAMAN DOS NTCPM.....	231
APÊNDICE 2. MASSAS UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NTCPM.....	234
APÊNDICE 3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	235
APÊNDICE 4. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE PMMA E NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NTCPM .....	244

# **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## 1.1 GENERALIDADES E JUSTIFICATIVAS

Nanocompósitos poliméricos são compostos por pelo menos um tipo de nanomaterial disperso em matriz polimérica. As excepcionais propriedades elétricas, térmicas e mecânicas dos nanotubos de carbono (NTC), por exemplo, podem ser incorporadas a matrizes poliméricas por meio da adição de quantidades relativamente baixas dessas nanopartículas, devido a sua elevada razão de aspecto (BAUHOFER e KOVACS, 2009; GROSSIORD et al., 2006). Entretanto, para que essas propriedades sejam efetivamente transferidas à matriz é necessário que os NTC estejam dispersos de forma adequada no polímero. Isso é dificultado pelas forças de van der Waals, que tendem a mantê-los aglomerados (MA et al., 2010).

Diversos métodos vêm sendo empregados para auxiliar a dispersão dos NTC, como (i) a aplicação de energia ultrassônica; (ii) funcionalização química, através da formação de ligação covalente entre determinados grupos funcionais e a superfície dos nanotubos; (iii) funcionalização física, isto é, não covalente, por meio do envolvimento por polímeros e do uso de surfactantes; além da (iv) polimerização *in situ*, ou seja, a polimerização na presença dos NTC (BOSI et al., 2016; DYACHKOVA et al., 2013; DYKE e TOUR, 2004; HILL et al., 2002; MA et al., 2010; PARK et al., 2005).

Espera-se que a polimerização *in situ*, juntamente com a aplicação de energia ultrassônica, promovam a formação de ligações entre os NTCPM e PMMA, favorecendo a dispersão dos nanotubos e evitando que se reaglomerem (JIA et al., 1999; PARK et al. 2003; KOSHIO et al., 2001). Reações sonoquímicas envolvendo o solvente também podem ocorrer. Além disso, a cavitação e as ondas de choque promovidas pelo ultrassom podem auxiliar na esfoliação dos aglomerados de NTC e também aumentar a taxa global de polimerização, devido ao aumento na formação de radicais livres. Porém, se a sonicação for muito intensa, os NTC podem romper e ter sua superfície danificada, comprometendo suas propriedades elétricas.

Os nanocompósitos contendo NTC dispersos em matriz polimérica possuem diversas aplicações de acordo com os valores de condutividade alcançados, como em materiais para blindagem eletromagnética, filmes transparentes e condutores, revestimentos antiestáticas e materiais para interface térmica (COLEMAN et al., 1998; KIM et al. 2002; MA et al., 2010). A obtenção de

filmes transparentes e condutores tem motivado diversos estudos, uma vez que esses materiais são promissores para substituição do óxido de estanho e índio (ITO) em eletrodos de dispositivos optoeletrônicos, por exemplo em células fotovoltaicas (DU PASQUIER et al., 2005; PAREKH et al., 2007; ZHANG et al., 2006).

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho visa à obtenção de nanocompósitos contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) dispersos em matriz de poli (metacrilato de metila) (PMMA), através de polimerização radicalar *in situ* do monômero metacrilato de metila (MMA) na presença de clorofórmio e do iniciador AIBN, com aplicação de energia ultrassônica por sonda.

A produção de filmes finos condutores elétricos a partir dos nanocompósitos poliméricos sintetizados é, também, almejada.

## 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em 6 capítulos. No Capítulo 1, as justificativas e objetivos do estudo são apresentados de maneira geral. O Capítulo 2 contém uma revisão bibliográfica acerca da teoria envolvendo nanotubos de carbono, a escolha do polímero, mecanismo de polimerização, obtenção de nanocompósitos e suas aplicações. O Capítulo 3 descreve os tratamentos utilizados para purificação e funcionalização química dos NTCPM, com o objetivo de avaliar consequentes efeitos nas suas características. No procedimento de purificação desenvolvido foi utilizado ácido clorídrico (HCl), enquanto que, para funcionalização covalente (química) dos nanotubos, foram realizadas reações para introdução do grupo benzilamina em suas paredes.

No Capítulo 4, aborda-se a síntese de nanocompósitos de PMMA/NTCPM via polimerização *in situ* assistida por ultrassom, utilizando nanotubos de procedência brasileira após a etapa de purificação com HCl descrita no Capítulo 3. Foi elaborado um planejamento experimental fatorial para avaliar os efeitos das variáveis teor de NTCPM e amplitude do ultrassom nas propriedades elétricas, térmicas e estruturais de filmes dos nanocompósitos obtidos por evaporação do

solvente (*casting*). Características morfológicas e a técnica de obtenção de filmes por aspersão de solução do nanocompósito (*spray*) também foram investigadas.

No Capítulo 5, apresenta-se um estudo preliminar acerca do uso dos NTCPM funcionalizados com grupos benzilamina, a partir da metodologia descrita no Capítulo 3, para síntese de nanocompósitos com matriz de PMMA. O Capítulo 6 contém as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, seguido das Referências Bibliográficas e dos Apêndices, associados ao trabalho em sua totalidade.

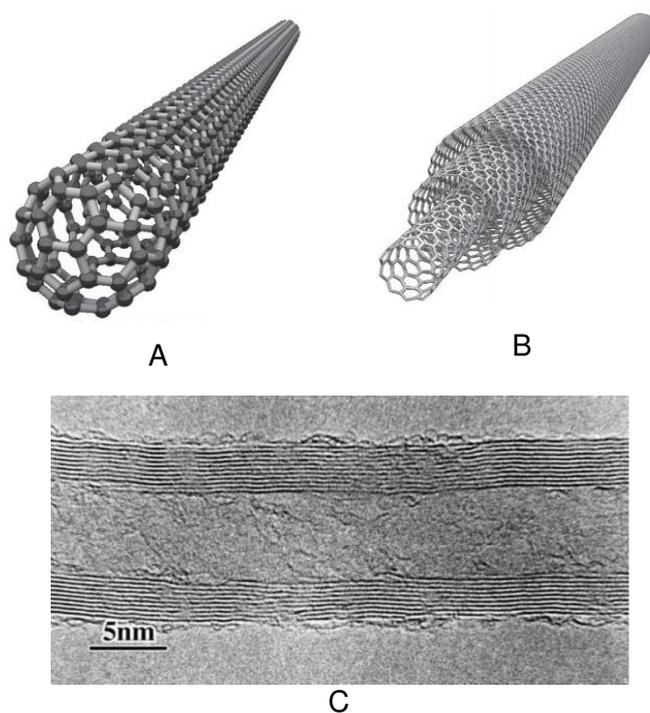
# **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (NTC) vêm despertando muito interesse nas comunidades científicas desde quando sintetizados pela primeira vez por Iijima (1991). Tratam-se de cilindros formados por arranjos hexagonais de carbono, com diâmetros desde alguns angstroms até dezenas de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros (WANG et al., 2004; TESIS et al., 2006).

Podem ser divididos em nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e de paredes múltiplas (NTCPM) (Figura 1). Os primeiros são tubos formados por uma única folha de grafeno, isto é, uma camada monoatômica de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  em arranjo hexagonal, semelhante àquelas que formam o grafite, que se enrola formando um tubo com pelo menos uma extremidade fechada pelo hemisfério da estrutura do fulereno (MA et al., 2010). Nanotubos de paredes múltiplas são formados por um conjunto de nanotubos concêntricos com diâmetros decrescentes dispostos de modo coaxial (MA et al., 2010; WANG et al., 2004).

**Figura 1. Representação de um NTCPS (A), NTCPM (B) e micrografia eletrônica de transmissão mostrando a estrutura em camadas de um NTCPM (C).**

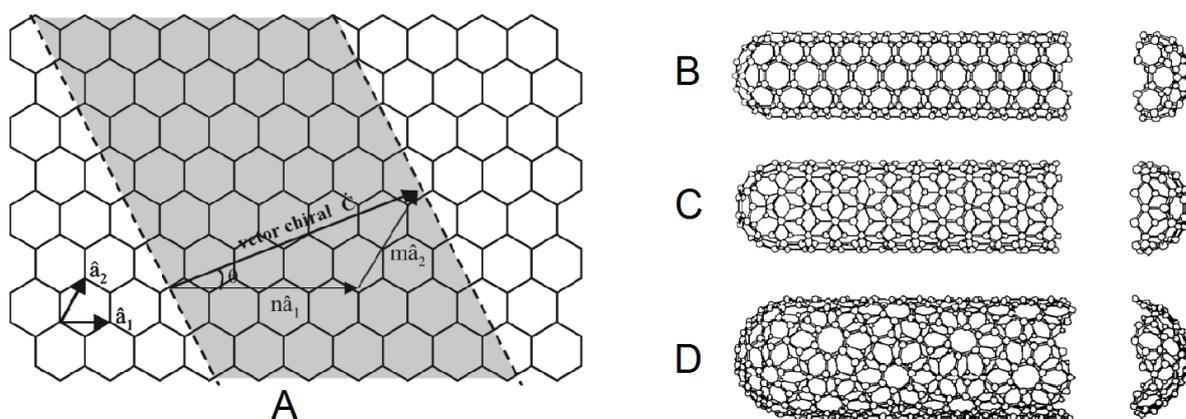


Fonte: THOSTENSON, REN e CHOU, 2001; UO et al., 2011.

Os NTC possuem excelentes propriedades mecânicas em virtude das fortes ligações  $sp^2$  C-C, apresentando módulo de Young de até 1,2 TPa e resistência à tração de 50-200 GPa (MA et al. 2010; QIAN et al., 2002). Apresentam também elevadas propriedades térmicas e elétricas. Os NTCPM, por exemplo, possuem características elétricas entre metal e semicondutor, condutividade térmica próxima a 2000 W/m.K e condutividade elétrica entre  $10^3$  e  $10^5$  S/cm (LAVALL et al., 2010; MA et al., 2010).

Dependendo do ângulo no qual a folha de grafeno se enrola, os NTCPs podem apresentar três quiralidades diferentes: *armchair*, *zig-zag* e *chiral* (Figura 2). O vetor  $\mathbf{C}$ , chamado *chiral*, é definido perante dois números inteiros (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  ( $\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ ), conforme apresentado na Figura 2 A. Se  $n = m$ , o NTC é chamado *armchair*; para  $m = 0$ , *zig-zag*; se  $n \neq m \neq 0$ , *chiral* (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; MA et al., 2010).

**Figura 2. Diagrama esquemático da folha de grafeno (A) enrolando-se para formar NTC de diferentes quiralidades: *armchair* (B), *zig-zag* (C) e *chiral* (D).**



Fonte: DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. e SAITO, R., 1995 e HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004 (adaptado).

A quiralidade tem grande impacto nas suas propriedades eletrônicas. Assim, os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semicondutores e, no caso de NTCPM, cada camada de grafeno pode apresentar diferentes quiralidades, o que dificulta a predição de suas propriedades físicas (MA et al., 2010). O uso de NTCPM, porém, é interessante como alternativa aos NTCPs por serem produzidos com menor custo (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

Entre os métodos de síntese de NTC, além da descarga de arco elétrico (ANDO e ZHAO, 2006), primeiro método utilizado (IJIMA, 1991), pode-se citar o a deposição química da fase de vapor (CVD), que consiste na decomposição térmica de uma fonte de carbono na presença de um catalisador (ABE, 2014; CASSELL et al., 1999; JEONG et al., 2004; LEONARDI et al., 2014; LORENÇON, 2012); e a ablação por laser (*laser ablation*) (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; LORENÇON, 2012).

No processo de CVD, vapores de uma fonte de carbono passam por um forno previamente aquecido (600-1200 °C) e sofrem decomposição térmica sobre a superfície de um catalisador, produzindo os nanotubos. Entre os precursores de carbono utilizados estão os gases metano, etileno e acetileno; líquidos como benzeno e xileno; e sólidos como cânfora e naftaleno. No que diz respeito aos catalisadores, os metais de transição, como Fe, Ni e Co, são os mais utilizados e podem ser gerados *in situ* no processo ou suportados em um substrato (ABE, 2014; CASSELL et al., 1999; HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; JEONG et al., 2004; LEONARDI et al., 2014; LORENÇON, 2012). Neste método, há possibilidade de maior controle das variáveis de síntese em comparação aos métodos de descarga de arco elétrico e ablação por laser, possibilitando otimização das condições de síntese para obtenção de grande quantidade de nanotubos de boa qualidade e baixo teor de impurezas (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004).

Com os avanços na fabricação e purificação dos NTC, esses nanomateriais apresentam enorme potencial de aplicação em nanotecnologia, da medicina à engenharia (TASIS et al., 2006; WANG et al., 2005). Podem ser aplicados diretamente em peneiras moleculares, na imobilização de proteínas e enzimas para biossensores e biorreatores, transporte de fármacos e diagnóstico de doenças, adsorção de gases e de metais pesados em efluentes, como aditivos para polímeros, no armazenamento de hidrogênio, em dispositivos para geração e armazenamento de energia, entre outras (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; PRATO, KOSTARELOS e BIANCO, 2008; RAFFAELLE et al., 2005).

No Brasil, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) em Nanomateriais de Carbono, é pioneiro e se destaca nas pesquisas com nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno, fulereno). O INCT-NC tem sede no Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), foi

criado em 2008 e é coordenado pelo Prof. Marcos A. Pimenta, autor de diversos trabalhos nessa área (PIMENTA, 2010). Nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes múltiplas são sintetizados, purificados e funcionalizados, estudando-se propriedades fundamentais e aplicações em dispositivos sensores, fotovoltaicos, células combustíveis entre outros (INCT, 2016).

## 2.2 PERSPECTIVAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO

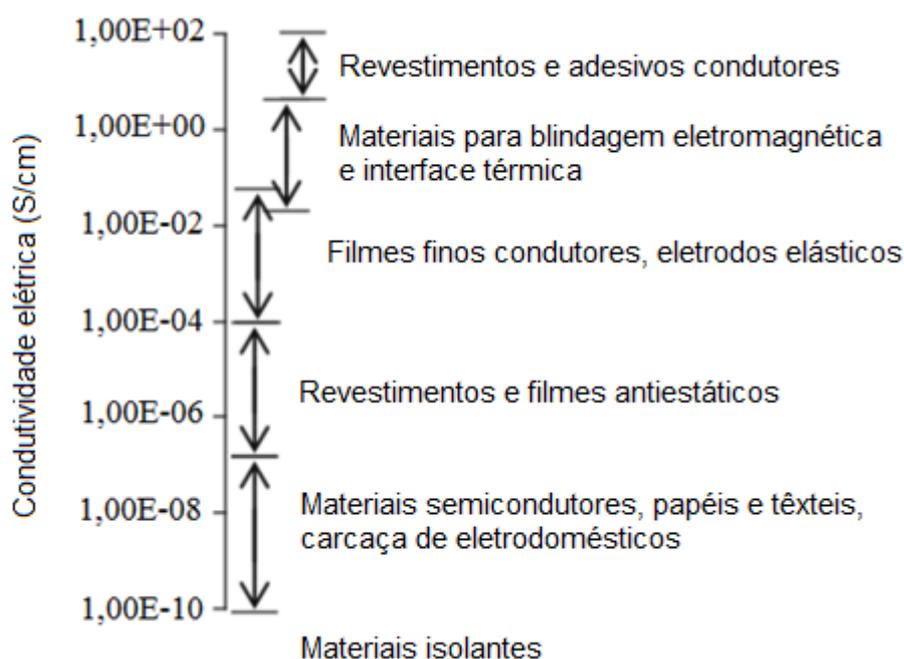
Os polímeros são macromoléculas originadas da união de grande quantidade de moléculas menores, os monômeros, através da formação de ligações covalentes. Esse grupo de materiais inclui os termoplásticos, que fundem quando são aquecidos e endurecem quando resfriados; termofixos ou termorrígidos, que se tornam permanentemente duros quando calor é aplicado e não amolecem no subsequente aquecimento, devido à formação de ligações cruzadas covalentes entre cadeias adjacentes; e os elastômeros (borrachas), que quando destorcidos, voltam a apresentar a mesma forma inicial (CALLISTER, 1991; YOUNG e LOVELL, 1991).

Os nanotubos de carbono (NTC) são promissores como aditivos em matrizes poliméricas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos com propriedades mecânicas (JIA et al., 1999; WANG et al., 2014), térmicas (KIM, CHOI e HONG, 2007; WANG et al., 2014) e elétricas (COLEMAN et al., 1998; LAVALL et al., 2010; MOON et al., 2005; PARK et al., 2005) superiores em relação às propriedades do polímero utilizado. Suas aplicações incluem materiais para blindagem eletromagnética (KIM et al. 2002), filmes transparentes e condutores (MOON et al., 2005; ROWELL et al., 2006), revestimentos e filmes antiestáticos (COLEMAN et al., 1998), adesivos condutores e materiais para interface térmica (MA et al., 2010). No caso de filmes transparentes e condutores, uma vez que o tamanho da nanopartícula é menor que o comprimento de onda da luz visível, polímeros reforçados podem permanecer transparentes se uma adequada dispersão dos NTC

for obtida em escala nanométrica (GROSSIORD et al., 2006; PARK et al., 2003), conforme tratado na seção 2.2.2.

Aplicações potenciais para nanocompósitos condutores foram agrupadas por Ma et al. (2010) em função da condutividade elétrica requerida de acordo com a Figura 3.

**Figura 3. Aplicações potenciais de materiais condutores e semicondutores.**



FONTE: MA et al., 2010 (adaptado).

Nanocompósitos poliméricos contendo NTC podem ser fabricados a partir da mistura dos componentes em um solvente apropriado, isto é, em solução; por meio da dispersão dos nanotubos no polímero fundido, a altas temperaturas e altas tensões de cisalhamento para homogeneização do meio; e através da polimerização *in situ*, ou seja, a síntese do polímero a partir dos monômeros ocorre na presença de NTC, podendo-se utilizar ou não um solvente; entre outras possibilidades (MA et al., 2010; PARK et al., 2003).

Entretanto, a manipulação química e potenciais aplicações dos NTC têm sido comprometidas pela sua baixa solubilidade e tendência em agregarem-se, devido ao efeito das forças de Van der Waals (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; LAVALL et al., 2010; MA et al., 2010; WANG et al., 2004). Com isso, a dispersão

uniforme dos nanotubos no material polimérico, necessária para que suas excepcionais propriedades sejam de fato incorporadas à matriz, fica comprometida (MA et al., 2010). Entre os métodos utilizados para promover a dispersão dos NTC, destacam-se a aplicação de energia ultrassônica, funcionalização química e física, além da polimerização *in situ*.

## 2.2.1 Métodos de Dispersão dos Nanotubos de Carbono

A aplicação de energia ultrassônica tem se mostrado um método efetivo para dispersão de NTC em soluções de baixa viscosidade. Quando as ondas de ultrassom se propagam, esfoliam as nanopartículas individuais localizadas na parte externa dos aglomerados ou feixes de nanopartículas, resultando na sua separação (MA et al., 2010). Entretanto, se a sonicação é muito intensa, pode provocar danos aos NTC (LU et al., 1996; NIYOGI et al., 2003), deteriorando as propriedades elétricas e mecânicas dos nanocompósitos.

Os átomos de carbono nas paredes dos NTC são quimicamente estáveis em função da natureza aromática das ligações, de forma que a interação com a matriz polimérica é principalmente através das forças de Van der Waals, inábeis em fornecer uma transferência de cargas eficiente através da interface NTC/matriz (MA et al., 2010). Pesquisas têm sido dirigidas para o desenvolvimento de métodos de modificação da superfície dos NTC, como a funcionalização química (ou covalente) e a física (não covalente).

A funcionalização química ou covalente dos NTC, isto é, a inserção de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos através da formação de ligações covalentes entre eles, tem favorecido a dispersão dessas nanopartículas em matrizes poliméricas (DYACHKOVA et al., 2013; DYKE e TOUR, 2004). Pode ser promovida através da reação das nanopartículas com moléculas reativas, como flúor. Nesse caso uma ligação C-F é formada e o átomo de flúor pode ser facilmente substituído por grupos hidroxila ou amina, por exemplo (MA et al., 2010).

A funcionalização através de defeitos localizados na superfície ou nas extremidades dos nanotubos é outro método empregado para promover a ligação de

grupos funcionais às paredes dos NTC. Defeitos também podem ser criados nas paredes dos nanotubos por processos oxidativos, utilizando, por exemplo, os ácidos  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e são estabilizados através de sua ligação com os grupos carboxila (-COOH) ou hidroxila (-OH). Esses grupos podem ser utilizados como precursores em futuras reações, como alquilação, esterificação e, inclusive, com a matriz polimérica (MA et al., 2010).

A inserção de grupos fenil substituídos foi demonstrada por modificações eletroquímicas dos NTC, envolvendo reações de acoplamento oxidativo de aminas aromáticas e redutivos, a partir da formação de sais de diazônio e posterior inserção de radical aril (BOSI et al., 2016; MÉNARD-MOYON et al., 2001; REBELO et al., 2016; TISIS et al., 2006).

Entretanto, durante a reação de funcionalização, grande número de defeitos são criados nas paredes dos nanotubos, ocorrendo mudança na hibridização dos orbitais do carbono de  $\text{sp}^2$  para  $\text{sp}^3$  (AGO et al., 1999) e perda do sistema de conjugação  $\pi$  na camada de grafeno. Isso pode provocar dispersão dos elétrons e fótons responsáveis, respectivamente, pela condutividade elétrica e térmica dos NTC (MA et al., 2010). As condições extremas desses processos podem, inclusive, fragmentar os nanotubos, diminuindo sua razão de aspecto e comprometendo suas propriedades mecânicas e elétricas.

Dessa forma, um método alternativo para modificar as propriedades interfaciais dos NTC é a funcionalização física ou não covalente. A adsorção física de surfactantes na superfície dos nanotubos ou o seu envolvimento por polímeros, por exemplo, diminuem a tensão superficial das nanopartículas, prevenindo a formação de agregados. A suspensão de nanotubos de carbono na presença de polímeros como o poliestireno (PS) (HILL et al., 2002), por exemplo, leva ao envolvimento dos nanotubos pelo polímero para formar complexos supramoleculares, através das interações de Van der Waals e empilhamento  $\pi$ - $\pi$  entre nanotubos e anéis aromáticos da cadeia do polímero (MA et al., 2010).

Dentre os surfactantes utilizados, pode-se citar os não iônicos, como o polioxietileno 8 lauril ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{--CH}_2)_7\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); aniônicos, tais como dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecil-benzeno sulfonato de sódio (SDBS); e surfactantes catiônicos, como o cetiltrimetilamônio 4-vinilbenzoato (CTVB) (GONG et

al., 2000; KIM, T.H. et al., 2007; MA et al., 2010; VAISMAN, WAGNER e MAROM, 2006, YU et al., 2007; ZHANG et al., 2006).

Outra questão de fundamental importância para integração dos NTC na matriz polimérica é o seu grau de pureza. Deve-se conhecer a natureza e a quantidade de impurezas presentes nos NTC, como carbono amorfo e catalisadores, uma vez que elas também serão incorporadas à matriz e podem afetar o desempenho do nanocompósito obtido. Além disso, a avaliação da quantidade exata de impurezas é necessária para comparação de resultados experimentais. Os principais métodos de purificação incluem tratamentos ácidos, como os realizados com ácido clorídrico (DATSYUK et al., 2008; ZHOU et al., 2001), ácido nítrico (CLAYTON et al., 2005; DATSYUK et al., 2008; JIA et al., 1999; STOBINSKI et al., 2010), ou mistura de ácido nítrico e sulfúrico (DATSYUK et al., 2008; MOON et al., 2005). As propriedades dos NTC mudam após purificação e tratamentos em condições muito rigorosas podem provocar danos em sua superfície como foi já citado. Os ácidos nítrico e sulfúrico, por exemplo, podem promover uma significativa oxidação das paredes dos NTC, aumentando o número de defeitos e introduzindo grupos funcionais contendo oxigênio, além de promover diminuição de sua razão de aspecto após possível rompimento dos NTC (GROSSIORD et al., 2006).

A polimerização *in situ* também vem sendo utilizada para promover uma dispersão uniforme dos NTC na matriz polimérica, mostrando-se bastante eficiente (CLAYTON et al. 2005; PARK et al. 2005). Nesse método, os NTC são misturados com o monômero, na presença ou ausência de solvente, e a polimerização então ocorre. A maior vantagem desta técnica é a possibilidade de formação de ligações covalentes entre os NTC e o polímero (JIA et al. 1999; MA et al., 2010; PARK et al., 2003), o que promove a dispersão dos NTC ao longo na matriz polimérica e evita que se reaglomerem.

Park e colaboradores (2003, 2005) prepararam nanocompósitos de PMMA/NTCPM via polimerização *in situ* em massa, utilizando nanotubos previamente tratados com ácido nítrico e clorídrico para eliminação de impurezas. Energia ultrassônica também foi aplicada para promover dispersão das nanopartículas. Após polimerização, os nanocompósitos foram diluídos em clorofórmio e filmes foram obtidos por *casting*, ou seja, a partir da deposição da solução em uma superfície horizontal e secagem do solvente. Embora seja uma das

técnicas mais simples disponíveis e possibilite a obtenção de filmes de boa qualidade, o controle da espessura é dificultado (KREBS, 2009).

Os filmes de PMMA/NTCPM obtidos por Park e seu grupo de pesquisa, contendo de 1% e 10% em massa das nanopartículas e com espessura de cerca de 150  $\mu\text{m}$ , apresentaram condutividades de  $3,2 \times 10^{-4}$  e 0,17 S/cm, respectivamente, enquanto a do PMMA é cerca  $10^{-14}$  S/cm.

Nanocompósitos de poli(capolactona) (PCL) foram preparados por Pötschke, Villmow e Krause (2013), a partir da mistura do polímero no estado fundido com 0,5% em massa de NTCPM, utilizando uma extrusora de rosca dupla com velocidade de rotação variável entre 25 e 400 rpm. Até 75 rpm, o aumento da velocidade de rotação, ou taxa de cisalhamento, promoveu maior dispersão das nanopartículas, com conseqüente diminuição da resistividade de superfície. Acima dessa velocidade, entretanto, a resistividade superficial voltou a aumentar, uma vez que o comprimento dos NTC é significativamente reduzido pelo seu rompimento em condições mais severas de processamento a altas taxas de cisalhamento. As propriedades reológicas também foram avaliadas e, amostras com melhor dispersão resultaram em maiores valores de viscosidade complexa e do módulo de armazenamento ( $G'$ ), especialmente para baixas frequências de cisalhamento. Acima de 75 rpm, esses valores diminuíram, devido à quebra dos NTC e comprometendo suas razões de aspecto.

Assim, as propriedades reológicas dos nanocompósitos também são influenciadas pela adição e dispersão dos NTCPM na matriz polimérica, de maneira que os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) aumentam significativamente a baixas frequências de cisalhamento (DU et al., 2004; JIN et al., 2001; NIEN e HUANG, 2010; MA et al., 2010; PÖTSCHKE, VILLMOW E KRAUSE, 2013). O comportamento reológico dos nanocompósitos mostra uma transição para um comportamento pseudo-sólido, em que  $G'$  aumenta até tender a ser invariante com o teor de NTC, a concentração em que isso ocorre é definida como limiar de percolação reológica.

O efeito do comprimento dos NTC também foi observado por Kaempgen, Duesberg e Roth (2005). Segundo a teoria citada pelos autores, o transporte de elétrons se dá através da rede interconectada de nanotubos e, conseqüentemente, sofre interferência das resistências impostas no contato entre os NTC. Com isso, a

diminuição do número de contatos pelo emprego de nanotubos mais longos, provoca uma redução da resistividade do material.

## 2.2.2 Filmes Transparentes e Condutores

A obtenção de filmes transparentes, além de condutores, contendo NTC têm motivado diversos grupos de pesquisa, pelo potencial em serem empregados no desenvolvimento de eletrodos para dispositivos optoeletrônicos, como em células fotovoltaicas (DU PASQUIER et al., 2005; JIA et al., 1999).

Uma célula fotovoltaica transforma fótons incidentes em corrente elétrica. Os elementos dessa célula são basicamente constituídos de materiais semicondutores (camadas fotoativas) dispostos entre um par de eletrodos, dos quais um é semitransparente. A luz incidente passa pela camada transparente e condutora, o eletrodo positivo (fotoanodo), que transporta as cargas recebidas da camada fotoativa para um circuito externo, em função de um campo elétrico gerado. A camada fotoativa entre os dois eletrodos (o ânodo e o cátodo) contém materiais semicondutores com características eletrônicas distintas, doadores e aceptores de elétrons. Nessa região nas células orgânicas, o material doador absorve os fótons e gera estados excitados denominados “éxcitons” e, na junção desses materiais, o acceptor dissocia os éxcitons, extraindo rapidamente o elétron da molécula excitada. Assim, ao passar para o material acceptor o elétron deixa no doador uma “lacuna”, formando-se simultaneamente o par elétron-lacuna. Elétron e lacuna migram até encontrar o cátodo e ânodo, respectivamente (SAUNDERS e TURNER, 2008).

Tipicamente, o ânodo de células solares é constituído de um substrato de vidro com uma camada de óxido de estanho e índio (ITO), em virtude de sua transparência e condutividade elétrica. Entretanto, o ITO é um material de difícil processamento, não flexível e apresenta custo elevado, uma vez que o índio tem suprimento bastante limitado (ROWELL et al., 2006). Filmes poliméricos contendo NTC são superiores ao ITO em termos de flexibilidade, além de o carbono ser o elemento mais abundante na natureza. Dessa forma, filmes contendo NTC, podem constituir uma nova classe de materiais transparentes e condutores elétricos em substituição ao ITO (DU PASQUIER et al., 2005; PAREKH et al., 2007; ZHANG et al., 2006).

Rowell e colaboradores (2006) desenvolveram um método para obtenção de filmes transparentes contendo NTCPS em substratos poliméricos flexíveis. Utilizaram surfactantes e aplicação de energia ultrassônica como métodos de dispersão das nanopartículas. Filmes de 30 nm de espessura foram obtidos pela transferência dos NTCPS de uma membrana de alumina, após etapa de filtração, para substrato de politereftalato de etileno (PET) através de um selo de polidimetilsiloxano (PDMS) e apresentaram resistividade de superfície de 200  $\Omega/\text{sq}$  e transmitância de 85% a 550 nm. Já o ITO em substrato de vidro apresentou resistividade de superfície de 15  $\Omega/\text{sq}$  e 90% de transmitância em 550 nm. Esses resultados, embora promissores, sugerem que esforços ainda são requeridos para que filmes de NTC possam ser candidatos efetivos para substituição do ITO.

Conforme retratado por Saran e colegas (2004), a transmitância de filmes de NTCPS em substrato de PET aumenta com a diminuição da espessura, porém observou-se um aumento da resistividade de superfície. Filmes de NTCPS/PET com 1,5  $\mu\text{m}$  de espessura apresentaram transmitância de 80% e resistividade de superfície da ordem de 80  $\Omega/\text{sq}$ , mostrando-se bastante promissores para aplicações optoeletrônicas, que requerem uma resistência de superfície inferior a 100  $\Omega/\text{sq}$ . Os valores obtidos são similares aos de filmes comerciais de ITO/PET com resistência de superfície entre 60 e 90  $\Omega/\text{sq}$  e 80% de transmitância, porém espessura de aproximadamente 300 nm.

Filmes com resistividades de folha comparáveis a do ITO foram obtidos por Parekh e colaboradores (2007), utilizando NTCPS tratados com ácido nítrico e com  $\text{SOCl}_2$  para introduzir grupos funcionais em sua superfície, porém esses filmes apresentaram baixa transparência (40 a 50  $\Omega/\text{sq}$  e 50% de transmitância a 550 nm).

Zhang et al. (2006) utilizaram dodecil sulfato de sódio (SDS) como surfactante e aplicação de energia ultrassônica para promover a dispersão dos nanotubos em solução aquosa. O grupo obteve filmes de NTCPS através de filtração a vácuo, seguida pela transferência a seco dos nanotubos da membrana de filtração para o substrato através de um selo de PDMS pressionado (*press-printing*) a 100 °C. Após dopagem com  $\text{SOCl}_2$  e passivação com poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) para diminuir a rugosidade dos filmes, os resultados de resistividade superficial foram de cerca de 160  $\Omega/\text{sq}$  e 87% de transmitância a 520 nm para filmes com cerca de 40 nm de espessura.

Moon e colaboradores (2005) utilizaram a técnica de *bar coating* para revestimento de substratos de vidro e PET com uma película fina, transparente e condutora de NTCPM e PEDOT. Os resultados mostraram resistividade superficial de 249,2  $\Omega/\text{sq}$  e transmitância de 82,7% em comprimento de onda de 600 nm para uma concentração de 0,01% em massa de NTCPM com diâmetro entre 5 e 8 nm. No caso de NTCPM com diâmetro maior, entre 10 e 20 nm, esses valores foram 548,1  $\Omega/\text{sq}$  e 87,6% para a mesma concentração de NTCPM. Ao aumentarem o teor de NTCPM, o grupo observou diminuição na resistividade de superfície, porém acompanhada de redução também na transparência.

Em seu trabalho, Moon et al. (2005) utilizaram energia ultrassônica para favorecer a dispersão dos nanotubos de carbono, previamente tratados com ácido nítrico e sulfúrico. Segundo os autores, métodos convencionais de preparação de filmes contendo NTC como *airbrushing*, filtração, secagem de solvente (*casting*) ou *spin coating* tem uma série de limitações como o controle da espessura e a obtenção de filmes homogêneos. O método de preparação de filmes por *bar coating* utilizado, que consiste em promover o arraste da solução por um extensor ou lâmina com distância fixa do substrato, mostrou-se relativamente simples, barato e rápido em relação a outros métodos convencionais. A velocidade de arraste do extensor pode ser imposta manualmente ou controlada de maneira automatizada, sendo que o método é também reportado na literatura como *doctor blading* (KREBS, 2009) e *rod coating* (DAN, IRVIN e PASQUALI, 2009), com diferentes tipos de extensores empregados.

No caso da obtenção de filmes por *spin coating*, a solução é aplicada sobre o substrato e impõe-se a ele uma aceleração para atingir determinada velocidade rotacional, devendo ser bem controladas as variáveis: velocidade e tempo do *spinner*, tipo e volatilidade do solvente, concentração da solução, tipo de substrato. Dessa forma, uma parcela do líquido depositada no substrato é removida, restando apenas um filme fino (KREBS, 2009; SAFADI et al., 2002; SCHMIDT et al., 2007). Safadi, Andrews e Grulke (2002) prepararam filmes de poliestireno e NTCPM, a partir de solução em tolueno, e observaram que os nanotubos tendem a se orientar em um ângulo de 45° em relação à direção radial, independente da velocidade de rotação empregada. Schmidt e colaboradores usaram solvente de baixa volatilidade (éter dimetílico de trietilenoglicol) e obtiveram, por *spin coating*,

filmes de PMMA e 0,094% em massa de NTCPM, com espessura de 11  $\mu\text{m}$ , condutividade de 0,15 S/m e transmitância de 87% a 550 nm. Todavia, uma desvantagem do método, é a dificuldade de aplicação em grandes áreas.

O *dip coating* também é uma técnica de produção de filmes reportada na literatura (ABE, 2014; JANG et al., 2008; MIRRI et al., 2012; SONG et al., 2006). Nesse caso, o substrato é mergulhado na solução e puxado, na maioria dos casos verticalmente. Conforme o substrato é retirado da solução, uma camada do líquido é arrastada e deposita-se sobre ele (GALEMBECK, 1998). Assim, fenômenos fluidodinâmicos, como capilaridade e tensão superficial, são de fundamental importância nesse método (JANG et al., 2008). Além disso, a velocidade de arraste do substrato pode ser controlada por um braço mecânico (MIRRI et al., 2012), por exemplo. Resultados obtidos por Mirri e colaboradores (2012) envolvem resistividades superficiais de 100  $\Omega/\text{sq}$  e transmitância de 90% na região do visível.

A obtenção de filmes por *spray* é reportada na literatura geralmente a partir da dispersão dos NTC em solução aquosa, na presença de surfactante e com aplicação de energia ultrassônica. Essa solução é então aspergida em um substrato polimérico, com temperatura controlada para acelerar a evaporação do solvente. Resistividades de superfície de 160  $\Omega/\text{sq}$  e transmitância de 84% foram obtidas por Falco e colaboradores (2014), enquanto Kaempgen, Duesberg e Roth (2005) apresentam 1 k $\Omega/\text{sq}$  e 90% na luz visível, utilizando substrato de PET.

Ferrer-Anglada et al. (2004) produziram filmes depositados por *spray* em substrato transparente de cloreto de polivinila (PVC). Os NTC foram aspergidos no substrato, que foi então utilizado como eletrodo para que um filme de polímero condutor crescesse em sua superfície eletroquimicamente. As melhores propriedades foram obtidas utilizando a polianilina (PA), com uma resistência de 245  $\Omega$  e transmitância variando entre 62 e 90% com o comprimento de onda.

Dettlaff-Weglinkowska e grupo (2006), através da preparação, por *drop casting*, de filmes de PMMA e NTCPs funcionalizados com  $\text{SOCl}_2$ , estudaram o efeito do aumento do teor de NTC na condutividade e transparência dos filmes. Nesta técnica, uma solução de PMMA e nanotubos funcionalizados diluídos em clorofórmio foi gotejada sobre o substrato de vidro. O aumento da fração de NTC de 0,1% em massa para 0,5% resultou num aumento da condutividade de 0,35 S/m para 47 S/m, porém a transparência a 500 nm sofreu redução de 92 para 46%.

Dessa forma, estudos vêm sendo desenvolvidos para conciliar as propriedades elétricas e ópticas de filmes poliméricos contendo NTC. Embora resultados promissores tenham sido alcançados, ainda são necessários esforços para que esses filmes substituam o ITO em dispositivos optoeletrônicos. Por outro lado, ainda que filmes com valores de condutividade inferiores aos do ITO tenham sido obtidos, são materiais promissores para diversas outras aplicações em função da condutividade alcançada (Figura 3).

### 2.2.3 Percolação Elétrica

A teoria da percolação pode ser aplicada para descrever o comportamento dos nanocompósitos constituídos de cargas condutoras elétricas e matrizes isolantes, no que diz respeito às suas propriedades elétricas. Há uma concentração mínima de carga para que haja formação de uma rede interconectada e seja observado um aumento da condutividade elétrica, conhecida como limiar de percolação elétrica (MA et al., 2010) (Figura 4). Na Figura 4 A, a representação genérica da carga condutora pode ser associada ao perfil transversal dos NTC.

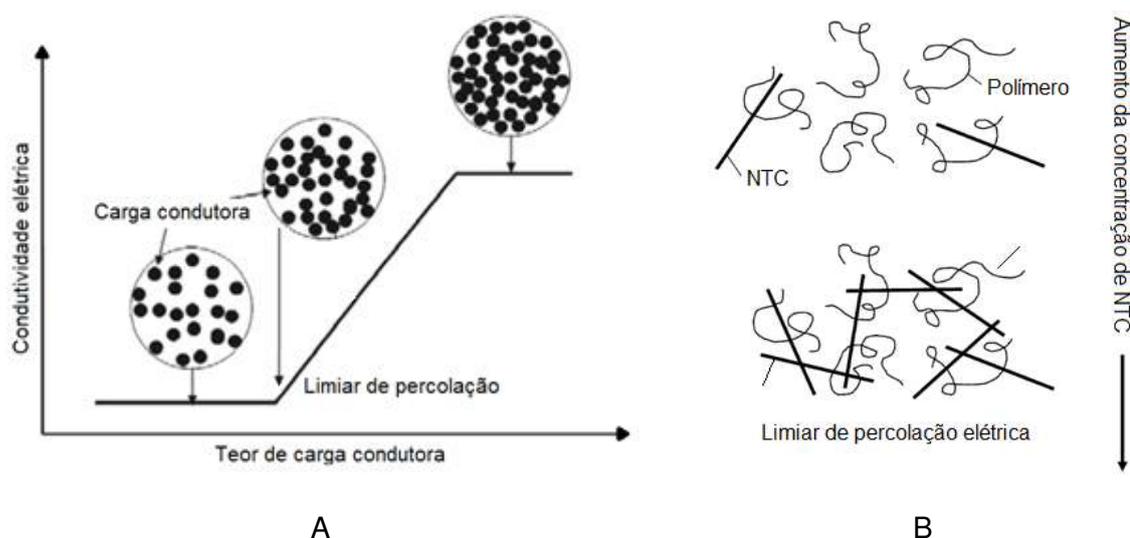
Como os NTC têm alta razão comprimento/diâmetro - razão de aspecto -, esse limiar é baixo, permitindo a redução de custos, uma vez que a quantidade de carga a ser incorporada à matriz polimérica é muito pequena. Dependendo da matriz polimérica, tipo de NTC e tecnologia de processamento utilizados, os limiares de percolação elétrica obtidos experimentalmente podem variar de 0,025% a mais que 10% em massa para filmes finos (GROSSIORD et al., 2006).

Bauhofer e Kovacs (2009) reuniram diversos resultados referentes à percolação elétrica de nanocompósitos poliméricos contendo NTC. Mais de 30 matrizes poliméricas foram investigadas, além de informações referentes aos NTC, como o tipo (de parede simples, dupla ou múltiplas), método de síntese, tratamento adicional (purificação e/ou funcionalização) e razão de aspecto.

No que diz respeito à razão de aspecto dos NTC, a faixa citada por Bauhofer e Kovacs (2009) vai de 20 a 5000 e há uma relação inversamente proporcional com o limiar de percolação elétrica. Os autores também consideram que um limiar mínimo de percolação e máxima condutividade parecem ser menos

dependentes do tipo e método de fabricação de NTC do que o tipo de polímero e método de dispersão usado.

**Figura 4. Representação esquemática da curva percolação elétrica (A) e formação da rede interconectada de NTC (B).**



Fonte: DU et al, 2004 e MA et al., 2010 (adaptado).

## 2.3 POLI (METACRILATO DE METILA)

### 2.3.1 Escolha do Polímero

Há uma grande variedade de polímeros disponíveis no mercado, derivados de diferentes compostos químicos, sendo que sua indicação para determinada aplicação depende de suas propriedades físicas, químicas, ópticas, mecânicas, elétricas, entre outras (MARK et al., 1999; SLONE et al., 2001).

Dessa forma, a escolha do material polimérico a ser utilizado para obtenção dos nanocompósitos, depende da avaliação das propriedades, considerando-se as aplicações almejadas.

Frente ao grande número de pesquisas para obtenção de filmes transparentes e condutores, optou-se, neste trabalho, pela seleção de um polímero com elevada transparência. É possível que filmes finos contendo baixos teores de

NTC e bem dispersos em nanoescala permaneçam transparentes, valendo-se das dimensões radiais desta nanopartícula com uma ordem de grandeza menor que o comprimento de onda da luz visível (GROSSIORD et al., 2006).

O poli (metacrilato de metila) (PMMA), por exemplo, é um importante termoplástico amorfo, principalmente no que diz respeito a aplicações ópticas, devido a sua transparência na região de 400 a 700 nm do espectro da luz visível (SLONE, 2001). Além dele, destacam-se o policarbonato (PC), poliestireno (PS) e politereftalato de etileno (PET). Valores representativos das propriedades mecânicas, físicas e ópticas desses quatro polímeros foram retirados da literatura (CALLISTER, 1991; SLONE, 2001; MARK, 1999), assim como valores de comercialização, em dólares americanos (PLASTIC NEWS, 2016), para efeito de comparação (Tabela 1).

**Tabela 1. Propriedades mecânicas, ópticas e preço dos polímeros PC, PET, PMMA e PS.**

Propriedade	Unidade	PC	PET	PMMA	PS
Resistência à Tração na Ruptura	MPa	62,8-72,4	48,3-72,4	48,3-72,4	35,9-51,7
Alongamento na Ruptura	%	110-150	30-300	2-5,5	1,2-2,5
Módulo de Elasticidade	GPa	2,38	2,76 -4,14	2,24-3,24	2,28-3,28
Índice de Refração	-	1,586	1,567	1,491	1,589
Transmitância à luz visível (inicial)	%	85	88	92	-
Transmitância à luz visível (após três anos de exposição externa)	%	82	-	92	-
Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )	°C	150	69	105	100
Massa Específica	(g/cm <sup>3</sup> )	1,20	1,35	1,19	1,05
Preço	US\$/kg	4,29	2,07	2,87	2,46

Fonte: CALLISTER, 1991; HITACHI, 2016; MARK, 1999; PLASTIC NEWS, 2016; SLONE, 2001.

Há um grande número de trabalhos reportados na literatura envolvendo a síntese de nanocompósitos de PMMA/NTC (BAUHOFER e KOVACS, 2009; DETTLAFF-WEGLIKOWASKA et al., 2006; DU et al., 2004; JIA et al., 1999; KIM et al., 2006; LIU et al., 2009; MA et al., 2010; PARK et al., 2005; SCHMIDT et al., 2007). Neste trabalho, o PMMA também foi selecionado para a síntese dos nanocompósitos contendo NTCPM.

O PMMA apresenta boas propriedades mecânicas, em geral superiores às do PS, e elevada resistência ao risco e às intempéries. O PS, embora possua

preços de mercado mais baixos que o PMMA, é mais quebradiço e também menos resistente à radiação ultravioleta, apresenta baixa resistência ao risco e aos solventes (MANO e MENDES, 1999).

A resistência fotoquímica do PMMA, apresentada Tabela 1, é superior a do PC após três anos de exposição, isto é, a transparência na região do visível é mantida. Além disso, embora o policarbonato apresente excelentes propriedades mecânicas, ele apresenta menor transmitância na região do visível (Tabela 1) e preços bastante elevados quando comparado ao PMMA. Por outro lado, a Arkema, fabricante mundial de termoplásticos de engenharia, como as resinas de PC e de PMMA, oferece ao mercado um *masterbatch* ou concentrado do composto de PC/NTCPM, com 30% de NTCPM, da marca Graphistrength® C M5-30. De acordo com o fabricante, o *masterbatch* deve ser diluído na matriz polimérica com teores entre 1% e 5%. Este composto é indicado pela Arkema (2013) para blindagens eletrostáticas (ESD, *electrostatic discharge protection*), bem como para aplicações automotivas e industriais. A resistividade volumétrica típica é reportada na faixa de 10 a  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  (ou condutividade entre 10 e  $10^{-6} \text{ S/m}$ ).

O PET tem sido usado em alguns trabalhos aqui reportados (MOON et al., 2005; ROWELL, et al., 2006; SARAN et al., 2004), seja como substrato para deposição de filme contendo NTCPS ou para revestimento com polímeros condutores, por apresentar transmitância à luz visível (88%) pouco inferior ao PMMA (92%). Por ser um polímero semicristalino, a transmitância do PET depende da taxa de cristalização, se esta for reduzida durante o seu processamento predomina seu estado amorfo e favorece a transparência (MANO e MENDES, 1999). O PET tem uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de aproximadamente 75 °C, inferior ao PMMA ( $T_g \sim 105 \text{ °C}$ ), deste modo apresenta limite de escoamento sob tração, ou região de deformação elástica, pouco superior ao PMMA à temperatura ambiente; conferindo-lhe um atributo para seu uso como filmes finos flexíveis.

Neste trabalho, na preparação *in situ* de nanocompósitos de NTC, optou-se pela polimerização em cadeia (poliadição) na síntese do PMMA, pela técnica em solução, por ser um tipo de síntese relativamente simples (conforme descrito na seção 2.3.2), com menos etapas e temperaturas de reação inferiores à do PET. A produção de resina PET é feita em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação: pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido. Na

pré-polimerização ocorre a esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com monoetileno glicol (MEG), a 240-260 °C. O pré-polímero passa por uma policondensação a 280 °C (5 a 10 h). Se uma resina PET de alta massa molar (>30.000 g/mol) é desejada, então a polimerização no estado sólido é feita aquecendo-se o pré-polímero entre as temperaturas de transição vítrea e de fusão ( $T_g$  e  $T_m$ ), seguida de uma pós-condensação a 220-230 °C (10 a 30 h) (CHANG, SHEU e CHEN, 1983; ROMÃO, SPINACÉ e DE PAOLI, 2009).

Embora o PMMA seja um polímero rígido na temperatura ambiente, se são necessários filmes finos flexíveis como o PET, por exemplo, é possível utilizar ou sintetizar um PMMA copolímero ou PMMA elastomérico. Rodrigues (2013) preparou nanocompósitos, via intercalação no fundido, de PMMA e nanoargilas organofílicas utilizando uma resina de PMMA denominado de elastomérico (Acrigel® ECP800), por apresentar elevado alongamento à ruptura de 55%. Foram obtidos filmes desses nanocompósitos com melhor resistência ao risco, ainda que o grau de dispersão das organoargilas na matriz foi limitado pelo processamento por extrusão de rosca-simples, empregado na preparação do composto. Assim, em trabalhos futuros, pode-se investigar a síntese de nanocompósitos de NTC e copolímeros acrílicos, contendo fase elastomérica, através da mesma rota de síntese proposta neste estudo para dispersar os NTC no monômero de metacrilato de metila (MMA) via polimerização *in situ*.

### 2.3.2 Polimerização via Radicais Livres

Os polímeros são macromoléculas obtidas através das reações de polimerização. Tratam-se, na realidade, de misturas de moléculas com diferentes tamanhos, apresentando uma distribuição de massa molar (DMM), que é fundamental para previsão do comportamento do polímero e de sua aplicação prática (FERNANDES e LONA, 2004; ODIAN, 1991; YOUNG e LOVELL, 1991).

As reações de polimerização podem ser classificadas de acordo com seu mecanismo: em etapa ou em cadeia. No primeiro caso, a polimerização ocorre a partir da reação entre os grupos funcionais dos monômeros, com eliminação de pequenas moléculas; no segundo, um agente iniciador é utilizado para formar um

centro ativo, que se propaga pela adição de grande quantidade de monômeros numa reação em cadeia (ODIAN, 1991).

O PMMA é obtido a partir do monômero metacrilato de metila (MMA), seguindo um mecanismo de polimerização em cadeia, que pode variar em relação ao tipo de iniciação. O mais comum utilizado industrialmente é a iniciação por radicais livres. A reação de polimerização do monômero de MMA pode ser iniciada com o composto 2,2' azobis-(2- isobutironitrila), AIBN, que se decompõe termicamente em radicais livres e reage com a ligação insaturada do MMA. A sequência do mecanismo da reação envolve: iniciação, propagação, terminação por desproporcionamento ou combinação, e transferência de cadeias (FERNANDES e LONA, 2004; ODIAN, 1991; SLONE, 2001), conforme apresentado na Figura 5.

O uso de um iniciador a determinada temperatura depende de sua taxa de decomposição. O AIBN, por exemplo, é comumente utilizado entre 50 e 70 °C (ODIAN, 1991). Define-se como tempo de meia vida, o tempo necessário para que a concentração do iniciador seja metade do seu valor original. Nas temperaturas de 50 e 70 °C os tempos de meia vida reportados por Odian (1991), em solução de benzeno ou tolueno, são de 74 h e 4,8 h, respectivamente.

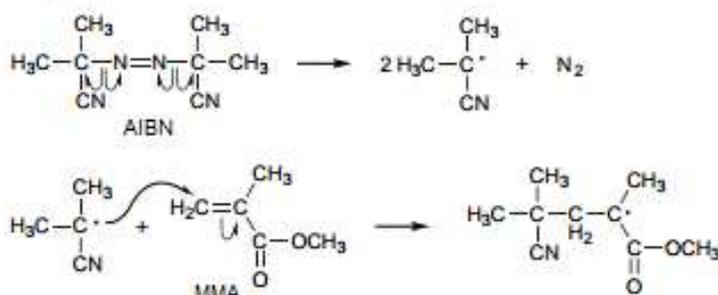
Na polimerização radicalar, o crescimento da cadeia polimérica termina em certo ponto pela destruição do centro ativo, através de uma reação de terminação, que pode ocorrer por combinação ou por desproporcionamento. No primeiro caso, dois radicais em crescimento se unem formando uma única cadeia polimérica, ligações cabeça-cabeça. Já na terminação por desproporcionamento, o hidrogênio de um centro ativo é transferido para outro, resultando em duas moléculas de polímero, sendo que o hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto no segundo radical uma ligação dupla terminal será originada (ODIAN, 1991). Temperaturas mais altas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois a liberação de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra é facilitada. Na temperatura de polimerização de 60 °C, por exemplo, a terminação por desproporcionamento do PMMA deve responder por 79% da terminação (ALLCOCK e LAMPE, 1981).

Na Figura 5 está representada a transferência de cadeia envolvendo o monômero, ou seja, ocorre terminação de uma cadeia em crescimento pela transferência do hidrogênio - ou outro átomo - do monômero para ela. Entretanto, a

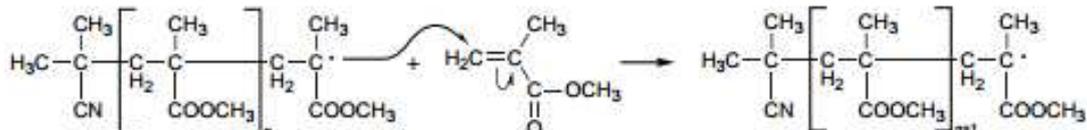
transferência de cadeia pode envolver também outros compostos presentes no meio: solvente, iniciador, impureza, um possível agente de transferência de cadeia (CTA) adicionado com essa finalidade, e até o polímero (ODIAN, 1991).

**Figura 5. Mecanismo de polimerização via radicais livres do MMA com iniciador AIBN.**

Iniciação

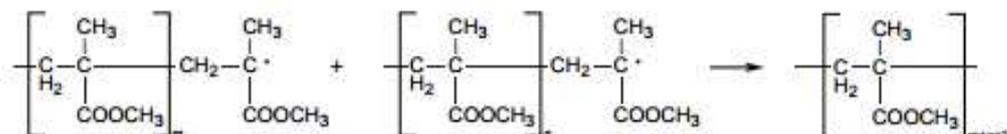


Propagação

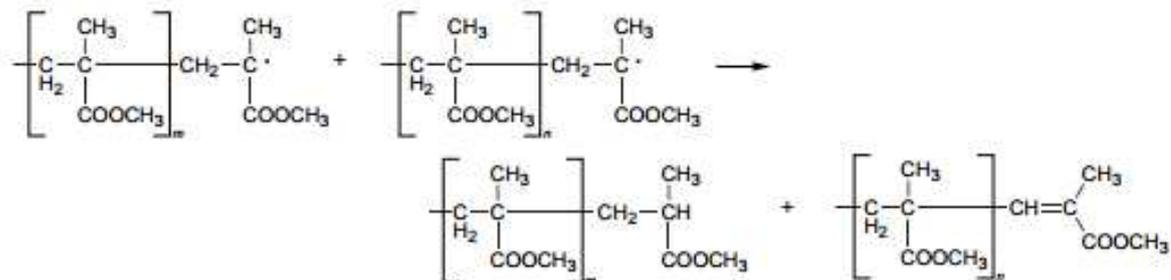


Terminação

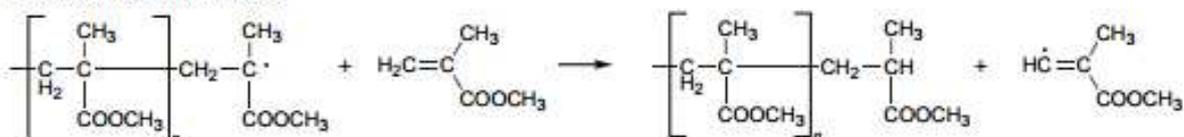
Combinação



Desproporcionamento



Transferência de cadeia



Fonte: DUVAL-TERRIÉ e BEBRUN, 2006 (Adaptado).

O oxigênio deve ser removido do meio reacional, uma vez que pode inibir a polimerização do MMA. Ele reage com os radicais em crescimento presentes e forma radical peroxil ( $R-OO\cdot$ ), relativamente estável. Esta reação com oxigênio é bastante rápida (SOLNE, 2001), porém devido à relativa estabilidade do radical formado, a taxa global de polimerização é drasticamente reduzida. Este radical é capaz de reagir com ele mesmo, ou com outra cadeia em propagação, por combinação ou desproporcionamento, resultando na inativação do centro ativo (ODIAN, 1991). Os níveis de terminação aumentam conforme mais radical peroxil é formado. Além do decréscimo na taxa global de polimerização, menores massas molares são observadas quando oxigênio está presente.

A temperatura influencia diretamente nas taxas de reação (iniciação, propagação e terminação), aumentando a taxa global de reação. Porém, temperaturas altas produzem polímeros de baixa massa molar (FERNANDES e LONA, 2004). O efeito da temperatura do meio reacional no controle da massa molar do polímero, por exemplo, pôde ser observado por Linan e colaboradores (2015) durante a polimerização radicalar de MMA em solução de acetato de etila, utilizando o AIBN como iniciador em um reator piloto. Nos casos estudados pelo grupo de Linan (2015), observou-se que o PMMA apresentou um aumento da massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de 44.091 para 86.557 g/mol com a redução da temperatura reacional de 70 para 60 °C.

A polimerização por radicais livres pode ser conduzida por diferentes técnicas, como em solução, em massa, suspensão ou emulsão, dependendo da aplicação final do polímero. No primeiro caso, a polimerização ocorre na presença de um solvente orgânico, no qual iniciador e monômero devem ser solúveis. Vantagens do uso da polimerização em solução englobam o fato de o calor liberado na reação ser dissipado no solvente e a possibilidade de maior controle da viscosidade do meio reacional, que aumenta com o aumento da conversão de monômero em polímero (ALI, 2008; ODIAN, 1991).

A polimerização em solução é uma técnica comercialmente significativa para produção de coberturas, adesivos e laminados de polímeros metacrílicos. Nesse processo, geralmente são obtidos polímeros com massa molar na faixa de 2.000 a 200.000 g/mol (SLONE, 2001).

A miscibilidade entre o polímero e solvente pode ser estimada através dos seus parâmetros de solubilidades ( $\delta$ ). A entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ), para líquidos, é proporcional ao quadrado da diferença entre os parâmetros de solubilidade dos componentes ( $\delta_1 - \delta_2$ ) (YOUNG e LOVELL, 1991):

$$\Delta H_m = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

Na Equação (1),  $V_m$  é o volume molar da mistura,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2. Assim, a entalpia de mistura só poderá assumir valores positivos ou zero. A mistura se torna mais favorável a medida que  $\Delta H_m$  se torna menos positiva, isto é, quando a diferença entre o parâmetro de solubilidade dos dois componentes diminui. Assim, as diferenças entre os parâmetros de interação do PMMA (19 MPa<sup>0,5</sup>) e de diversos solventes, indicam que ele pode ser dissolvido de maneira eficiente em acetona (20,3 MPa<sup>0,5</sup>), tetracloreto de carbono (17,6 MPa<sup>0,5</sup>), clorofórmio (19 MPa<sup>0,5</sup>), tolueno (18,2 MPa<sup>0,5</sup>), entre outros. Já a água (47,9 MPa<sup>0,5</sup>) e o metanol (29,7 MPa<sup>0,5</sup>) não são bons solventes para o PMMA (YOUNG e LOVELL, 1991). Diversos parâmetros de solubilidade são reportados por Barton (1975), considerando-se as contribuições dispersivas, polar e por ligação de hidrogênio, que podem fornecer informações mais detalhadas acerca da solubilidade entre substâncias (J. LIU, T. LIU e KUMAR, 2005).

### **2.3.3 Efeito da Aplicação de Energia Ultrassônica na Polimerização**

O processo de aplicação de energia ultrassônica é capaz de produzir radicais e promover a polimerização radicalar mesmo na ausência de iniciador, como também acelerar a decomposição deste, quando ele estiver presente (BHANVASE et al., 2012; PRICE, WEST e SMITH, 1992). Os efeitos químicos e físicos provocados pelo ultrassom são decorrentes do processo de cavitação, isto é, formação e colapso de bolhas microscópicas conforme a onda sonora se propaga através do líquido (PRICE, NORRIS e WEST, 1992). Com colapso das bolhas, ocorre um aquecimento local intenso, com altas pressões. Essas condições locais

extremas, com temperaturas acima de 5000 K e pressões por volta de 1000 atm (SUSLICK e PRICE, 1999; ZHANG et al., 2009), possibilitam a decomposição de moléculas presentes no meio, levando à formação de radicais que podem iniciar a polimerização.

Além de favorecer a etapa de iniciação, a aplicação de energia ultrassônica pode, ainda, contribuir para aumentar a conversão de monômero e a taxa de polimerização (BHANVASE et al., 2012; HASANZADEH, BARIKANI E MAHDAVIAN, 2016; MARIMUTHU e MURUGESAN, 2016; PRICE, WEST e SMITH, 1992), uma vez que a cavitação pode facilitar o transporte dos radicais gerados.

A rápida movimentação de moléculas de solvente ao redor das bolhas de cavitação, assim como as intensas ondas de choque emitidas no seu colapso, promovem elevadas taxas de cisalhamento. Conseqüentemente, embora essas regiões de turbulência promovam um aumento das taxas de transferência de massa, podem provocar danos na região de interface sólido-líquido, colisões entre partículas presentes no meio e fragmentação de sólidos frágeis (SUSLICK e PRICE, 1999). Assim, devido aos elevados gradientes de cisalhamento e ondas de choque originados, reações concorrentes de degradação das cadeias poliméricas também podem ocorrer.

Diversos estudos desenvolvidos por Price e colaboradores envolvem a polimerização radicalar do metacrilato de metila (MMA) assistida por ultrassom e sua degradação, com efeito na massa molar do polímero obtido (PRICE, NORRIS e WEST, 1992; PRICE, WEST e SMITH, 1994; PRICE 1996). A degradação do PMMA de alta massa molar ocorre com o aumento do tempo de sonicação, apresentando uma massa molar final inversamente à raiz quadrada da intensidade do ultrassom (PRICE, NORRIS e WEST, 1992).

Inicialmente, um polímero de alta massa molar é formado e, após certo tempo de sonicação, a massa molar numérica começa a cair. Price, Norris e West (1992), observaram esse efeito após cerca de 30 minutos de sonicação de MMA a 25 °C. Segundo os autores, na degradação pelo efeito do ultrassom, a clivagem ocorre preferencialmente próxima ao centro da cadeia, de maneira que longas cadeias degradam em uma taxa mais rápida. Se as cadeias são suficientemente longas, elas são estiradas para fora nos fluxos do solvente em torno às bolhas de cavitação e resultantes ondas de choque. Desse modo, o gradiente de cisalhamento

gerado provoca a clivagem da cadeia polimérica, enquanto que compostos com menor massa molar são de pequenas dimensões para que essa força seja suficiente para agir sobre eles (PRICE, 1996).

A degradação das cadeias poliméricas se procede mais rapidamente em menores temperaturas, soluções mais diluídas e na presença de solventes com baixa volatilidade, conduzindo a menores massas molares. A pressão de vapor do solvente, por exemplo, irá influenciar no fenômeno de cavitação, de forma que a produção de radicais é mais rápida quanto menos volátil for o solvente. No caso de solventes mais voláteis, as bolhas de cavitação sofrem maior pressão do vapor do solvente e seu colapso é atenuado, diminuindo os efeitos da cavitação. Nesse sentido, as propriedades do solvente são mais favoráveis à cavitação a temperaturas mais baixas, uma vez que o aumento da temperatura leva a um aumento da pressão de vapor (PRICE, NORRIS e WEST, 1992).

A degradação também é mais efetiva em soluções diluídas, pois as cadeias poliméricas estão menos aglomeradas e livres para se mover através dos fluxos gerados ao redor das bolhas de cavitação (SUSLICK e PRICE, 1999). Nessa condição, a polimerização é inicialmente lenta, mas aumenta com a cisão de pequenas quantidades do polímero formado, que elevam a concentração de sítios de iniciação.

Ao estudarem a polimerização em emulsão do poli (metil metacrilato - co - acrilato de butila) assistida por sonda de ultrassom, Hasanzadeh, Barikani e Mahdavian (2016) observaram que os pulsos de ultrassom, especialmente nos 15 minutos do início da polimerização aumentam a razão da concentração de radicais livres por monômero; assim como promovem uma mistura eficiente, o que leva a uma maior conversão do monômero e aumenta a taxa de polimerização. Por outro lado, há formação de um maior número de moléculas menores, com conseqüente redução da massa molar. Observou-se também que o aumento da concentração de iniciador resulta em uma diminuição da massa molar tanto na ausência do ultrassom, quanto em sua presença, porém nessa última condição tal fenômeno é mais acentuado. Dessa forma, o efeito do ultrassom e a concentração de iniciador estão correlacionadas. A aplicação de energia ultrassônica aumenta a dissociação do iniciador em radicais livres e leva a formação de partículas poliméricas menores. Com maiores concentrações de iniciador, a diminuição da massa molar pode ser

atribuída à entrada dos radicais nas partículas, aumentando a probabilidade de ocorrência de reações de terminação. Comparando os casos com e sem ultrassom, para a máxima quantidade de iniciador utilizada, também foi observado um aumento da dispersidade.

Os efeitos dos radicais livres produzidos pela aplicação de energia ultrassônica por sonda e do iniciador na taxa de polimerização, bem como no tamanho das nanopartículas poliméricas de PMMA, foram também observados por Bhanvase e colaboradores (2012), em uma polimerização semi-batelada em emulsão do MMA. O aumento da concentração de iniciador provoca um aumento da conversão de monômero, sendo que a aplicação de energia ultrassônica, contribui ainda mais para esse efeito.

Portanto, a distribuição de massa molar do polímero formado depende de diversas variáveis relativas à etapa de síntese, como a intensidade da energia ultrassônica aplicada, temperatura, presença de iniciador e sua quantidade, diluição da solução e propriedades do solvente utilizado, entre outras (BHANVASE et al., 2012; HASANZADEH, BARIKANI E MAHDAVIAN, 2016; KRUUS e PATRABOY, 1985; PRICE, NORRIS e WEST, 1992; PRICE e SMITH, 1994).

Durante a aplicação de energia ultrassônica, o colapso das bolhas gera jatos de líquidos que colidem a elevadas velocidades com as superfícies das cadeias poliméricas e podem também provocar sua modificação química com o enxerto de certas espécies (SUSLICK e PRICE, 1999; HOHOL e URBAN, 1994).

## 2.4 CONTRIBUIÇÕES DO GRUPO DE PESQUISA

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos por este grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Dielétricos/Ópticos e Nanocompósitos (LMDON) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Unicamp. O grupo visa à preparação de nanocompósitos de PMMA/NTCPM utilizando rotas simples e de baixo custo, com potencial tecnológico para produção em larga escala.

A rota utilizada pelo grupo (ASSIS et al., 2016; CECCI, 2013; MARCHESIN et al., 2012) é baseada na polimerização *in situ* do monômero metacrilato de metila (MMA) em solução e com aplicação de energia ultrassônica. O procedimento reacional empregado rende produto na forma de solução viscosa,

potencialmente adequada para recobrimento de grandes áreas através de técnicas como *casting* e *bar coating*.

A partir de nanocompósitos de PMMA/NTCPM sintetizados em solução de clorofórmio com aplicação de energia ultrassônica, foram preparados filmes por evaporação do solvente (*casting*) com concentrações de 3,7% e 8,0% em massa de NTCPM, espessuras de 44 e 38  $\mu\text{m}$  e condutividades de 0,03 S/cm e 1,2 S/cm, respectivamente (MARCHESIN et al., 2012).

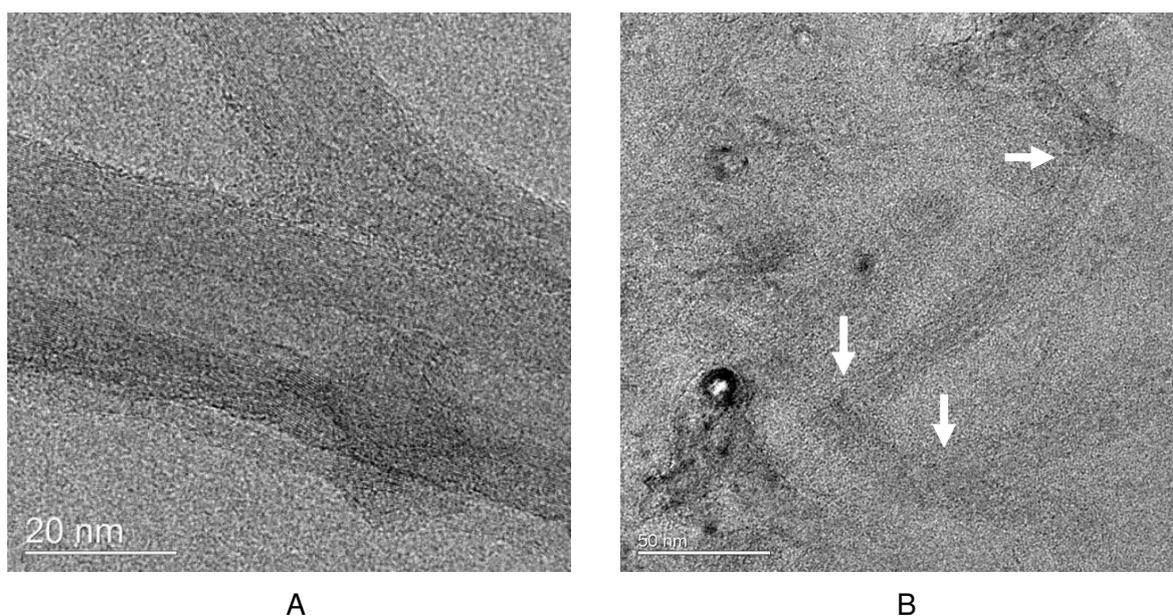
Resultados reportados pelo grupo (CECCI et al., 2012) sugerem que o iniciador AIBN, bem como a aplicação de energia ultrassônica, promoveram a abertura das ligações  $\pi$  dos NTC. Com isso, há possibilidade de formação de ligações C-C entre PMMA e NTCPM, observadas através de um novo pico no espectro de transmissão do infravermelho dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM em relação ao PMMA puro.

No estudo de CECCI (2013), a funcionalização não covalente dos NTCPM com o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foi empregada previamente à síntese dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM. Na etapa de polimerização *in situ* foi utilizado o tolueno como solvente, além da aplicação de energia ultrassônica. Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi verificado que a taxa de conversão do monômero é acelerada na presença de NTC. Para concentrações de até 1% de NTC, os filmes PMMA/NTCPM obtidos pela técnica de *spin coating* apresentaram excelentes propriedades ópticas: baixo coeficiente de absorção (na ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), altos valores de *gap óptico* (entre 4,35 e 4,51 eV), e alta transparência por todo espectro visível (entre 88 e 93%). Considerando-se que o espectro solar possui fótons de energia de até 5 eV, um *gap óptico* entre 3 e 5 eV é adequado para aplicações dos filmes de PMMA/NTCPM como fotoanodos transparentes. Embora tenha sido observada uma diminuição na resistividade de superfície dos filmes de PMMA/NTCPM comparados ao filme de PMMA, a faixa alcançada ( $10^8 \Omega/\text{sq}$ ) ainda é típica de materiais isolantes. Assim como resultados reportados na literatura, há uma dificuldade em conciliar as propriedades elétricas e ópticas durante a preparação de filmes finos.

Através de um planejamento fatorial de experimentos, Marchesin, Prado e Bartoli (2015) investigaram os efeitos das variáveis energia do ultrassom, tipo de solvente (clorofórmio ou mistura de tolueno e clorofórmio) e razão entre monômero e

AIBN, obtendo valores de resistividades de superfície na faixa de 5,7 a 29,2 k $\Omega$ /sq. Análises morfológicas de nanocompósitos feitas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) não apresentam evidências de que as paredes dos tubos tenham sido danificadas com o tratamento ultrassônico, conforme apresentado na Figura 6 A. Na Figura 6 B, pode-se observar o contato entre os nanotubos (setas) e sua dispersão aleatória na matriz polimérica. Não há orientação específica, observando-se padrões circulares, relacionados a nanotubos ortogonais ao plano de corte pela faca de diamante, e padrões alongados, indicando coplanaridade em relação ao plano determinado pelo corte.

**Figura 6. Imagem METAR mostrando (A) detalhes das paredes das nanopartículas e (B) regiões de contato entre os NTCPM (setas) dispersos aleatoriamente na matriz de PMMA.**



Fonte: MARCHESIN, PRADO E BARTOLI, 2015.

Nos estudos de Cecci e colaboradores (2012), Marchesin et al. (2012), Cecci (2013) e Marchesin, Prado e Bartoli (2015) foram utilizados NTCPM importados, código TNM2 da *Chengdu Organic Chemicals*, produzidos pelo método de deposição química de vapor (CVD) e purificados, diâmetro de 8-15 nm, comprimento de cerca de 50  $\mu$ m e pureza superior a 95%, segundo informações do fabricante. A pureza dos NTC foi verificada através de análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa, resultando em 2% de massa residual a 900 °C, relacionada a

resíduos de catalisadores metálicos utilizados durante o processo de síntese dos NTC, e não há evidências de carbono amorfo.

Atualmente, o grupo vem desenvolvendo estudos utilizando NTCPM nacionais produzidos pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) por CVD, com pureza de 93%, diâmetro entre 10 nm e 50 nm e comprimento entre 5  $\mu\text{m}$  e 30  $\mu\text{m}$ , segundo o fabricante.

Nanocompósitos de PMMA/NTCPM foram preparados via polimerização *in situ*, em solução de clorofórmio e com aplicação de energia ultrassônica. Com o auxílio de um planejamento experimental fatorial, os efeitos das variáveis teor de NTCPM e amplitude ultrassom no comportamento reológico dos nanocompósitos foram avaliados (ASSIS JÚNIOR, 2016). Após etapa de secagem do solvente, discos foram moldados por compressão e foram realizados ensaios em regime oscilatório de baixa amplitude (*Small Amplitude Oscillatory Shear* - SAOS). Os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ), para baixas frequências ( $\omega = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), foram ajustados de acordo com um modelo matemático que relaciona os efeitos significativos do teor de NTCPM e da amplitude do ultrassom, ambos positivos. Isto é, tanto o aumento da amplitude do ultrassom quanto do teor de NTCPM contribuem para um aumento de  $G'$  e são indicativos de uma melhor dispersão alcançada nos maiores níveis abordados do planejamento. Foi também observado que, para os níveis superiores de teor de NTCPM (2% em massa) e da amplitude relativa do ultrassom (50%), as curvas de  $G'$  e  $G''$  tendem a se sobreporem a baixas frequências ( $1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), indicando uma provável tendência à formação de um limiar de percolação reológica.

No estudo de ASSIS JÚNIOR (2016), as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos nanocompósitos, bem como das amostras de PMMA sem NTCPM, foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando o método do ponto médio (*mid point*). As amostras de PMMA sintetizadas sem NTCPM e na presença de ultrassom apresentaram  $T_g$  de 123 °C em média, enquanto para os nanocompósitos, houve uma pequena variação entre 125 e 128 °C.

As próximas etapas em desenvolvimento pelo grupo relacionam-se a ampliação de escala do processo estudado em escala de bancada, utilizando um reator piloto de polimerização de 20 L e equipado com célula de ultrassom de fluxo contínuo (20 L/min) acoplada ao vaso do reator.

# **CAPÍTULO 3: TRATAMIENTO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS**

### 3.1 INTRODUÇÃO

Durante a preparação de nanocompósitos poliméricos, a dispersão dos nanotubos de carbono (NTC) de maneira uniforme ao longo da matriz é necessária para que as excelentes propriedades dessas nanopartículas sejam incorporadas ao material.

Neste contexto, o presente capítulo visa à investigação de possíveis alterações nas propriedades dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) ocasionadas por procedimentos de purificação e de funcionalização covalente impostos a eles. Com isso, em etapas subsequentes, pretende-se melhorar sua dispersão em matriz polimérica e, conseqüentemente, o desempenho do nanocompósito polimérico obtido.

Impurezas presentes nos NTC são indesejadas, pois podem afetar as características do nanocompósito. Por outro lado, condições muito rigorosas durante procedimentos de purificação podem danificar os tubos, introduzindo defeitos em sua superfície, por exemplo, e comprometendo suas propriedades. Um procedimento utilizando ácido clorídrico (HCl) foi implementado neste trabalho e seus efeitos nas características dos NTCPM foram avaliados.

Trata-se de um tratamento não oxidativo e, embora defeitos também possam ser introduzidos nas paredes dos nanotubos, mostra-se menos agressivo quando comparado ao uso de agentes oxidantes, como os ácidos sulfúrico e nítrico, e apreciável eliminação de impurezas como nanopartículas gráficas (DATSYUK et al., 2008).

A inserção de um grupo benzilamina na parede dos nanotubos, avaliada neste estudo através da etapa de funcionalização covalente dos NTCPM, pode resultar em uma diminuição da condutividade elétrica dos nanotubos (BOSI et al., 2016). Contudo, esse efeito não desejado pode ser contrabalanceado pelo aumento da solubilidade dos nanotubos, favorecendo etapas futuras de polimerização *in situ* para preparação de nanocompósitos poliméricos. Por outro lado, a presença de um grupo orgânico funcional que, também, apresenta um sistema de ligações  $\pi$  conjugadas poderia supor uma contribuição para a mobilidade intramolecular de portadores de carga na molécula de benzilamina, enxertada nas paredes dos nanotubos (DIMITRAKOPOULOS e MASCARO, 2001; FACCHETTI, 2007).

## 3.2 METODOLOGIA

A seguir estão descritos o procedimento de purificação dos NTCPM com ácido clorídrico e as etapas de funcionalização covalente dessas nanopartículas com amino-metil anilina. Os materiais e equipamentos utilizados em cada etapa estão descritos nas seções correspondentes.

### 3.2.1 Purificação dos NTCPM

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) foram produzidos e fornecidos como cortesia pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), denominados com o código MWCNT HP2627. Foram produzidos pelo método de deposição química da fase de vapor (CVD) e, de acordo com o fabricante, caracterizam-se por uma pureza superior a 93%, contendo teor de outras estruturas de carbono inferior a 2% e de resíduos de catalisador (MgO – Co – Fe) inferior a 5% -, diâmetro externo entre 10 nm e 50 nm em 99% dos tubos e comprimento dos tubos estimados entre 5  $\mu$ m e 30  $\mu$ m. Dessa forma, a razão de aspecto desses nanotubos está entre 100 e 3000, considerando-se os limites de diâmetro e comprimento reportados.

Neste trabalho, os NTCPM fornecidos pela UFMG foram submetidos a um processo de purificação para retirada de possíveis resíduos de catalisadores metálicos. Na capela do laboratório, preparou-se a solução ácida para o processo de purificação dos NTCPM. Em um béquer, adicionaram-se 250 mL de água destilada e 5 g dos NTCPM. Em seguida, 200 mL de ácido clorídrico (36,5-38%, adquirido da CHEMCO) foram adicionados lentamente sob agitação, a fim de obter uma solução de HCl 5M. O béquer foi tampado com vidro relógio e mantido sob agitação por 2 horas.

Após esse tempo, o conteúdo do béquer foi filtrado a vácuo. Conectou-se um kitassato àquele no qual o filtrado foi recolhido, contendo solução de carbonato de sódio (anidro, pureza 99,5%, adquirido da Merck KGaA) para neutralizar o vapor ácido. Este, por sua vez, foi conectado à bomba de vácuo, de acordo com a Figura 7.

**Figura 7. Montagem experimental para purificação dos NTCPM.**



Os NTCPM foram lavados exaustivamente com água destilada até verificar pH 7 na saída do funil. Lavou-se com acetona P.A. (Synth®, 99,5% de pureza) e secou-se na estufa a 80 °C por 3 h.

Os nanotubos de carbono tal como recebidos e após a etapa purificação foram denominados UFMG 87 e UFMG 98, respectivamente, em referência ao grau de pureza real das amostras, obtido por análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa, conforme será apresentado na seção 3.3.1.

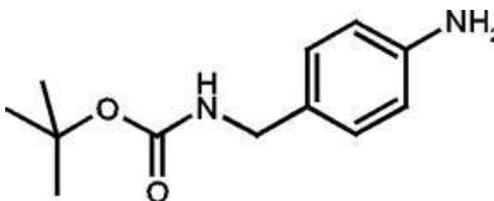
### **3.2.2 Funcionalização dos NTCPM**

Experimentos exploratórios de funcionalização química (covalente) dos NTCPM com amino-metil anilina foram realizados para adquirir conhecimento dessa metodologia. A rota de funcionalização da superfície dos NTC utilizada foi desenvolvida e aperfeiçoada pelo grupo do Prof. Maurizio Prato, Universidade de Trieste (UNITS, Itália), visando o transporte e liberação de moléculas bioativas pelos nanotubos (MÉNARD-MOYON et al., 2011). A metodologia é baseada no uso de amino-metil anilina protegida com tert-Butil-oxicarbonila (BOC), isto é, 4-[(N-Boc)aminometil]anilina. Ainda que o procedimento envolva reagentes de custo bastante

elevado, o objetivo foi investigar métodos de funcionalização que tragam possíveis melhorias na solubilidade dos NTC no meio reacional ou em solventes. Outros métodos de funcionalização covalente de NTC baseados em aminoácidos e aldeídos, também desenvolvidos na UNITS (Bosi et al., 2016), podem vir a ser explorados em trabalhos futuros por este grupo de pesquisa.

A 4-[(N-Boc) aminometil]anilina, fornecida pela Sigma-Aldrich®, está representada na Figura 8, tem fórmula química  $H_2NC_6H_4CH_2NHCOOC(CH_3)_3$  e massa molar de 222,28 g/mol.

**Figura 8. Estrutura da 4-[(N-Boc) aminometil]anilina.**



Fonte: Fisher Scientific.

O prefixo *p* (prístino) foi adicionado para descrever os NTCPM sem funcionalização. Além dos NTCPM de procedência brasileira tal como recebidos (*p*-UFMG-87) e após purificação (*p*-UFMG-98), foram utilizados também NTCPM de procedência chinesa, produzidos também pelo método de deposição química de vapor (CVD) e adquiridos da *Chengdu Organic Chemicals* com código TNM2 e com especificações de diâmetro de 8-15 nm, comprimento de cerca 50  $\mu$ m e pureza superior a 95%. Os NTCPM Chengdu (*p*-Chengdu) foram avaliados a título de comparação, uma vez que vinham sendo utilizados previamente pelo grupo de pesquisa. A pureza destes NTCPM observada pelo grupo através de TGA em atmosfera oxidativa, é de cerca de 98%.

Na etapa de funcionalização dos NTCPM ocorre uma reação de arilação envolvendo um sal diazônio. Na presença de um redutor, como a isopentilnitrila, anilinas são convertidas em azo compostos, que se decompõem a temperaturas moderadas, liberando nitrogênio ( $N_2$ ) e radicais arila (REBELO et al., 2016). Esses radicais sofrem uma reação de acoplamento com o sistema  $\pi$  dos nanotubos. Neste caso, a amina aromática reage com os NTC sem a participação da amina alifática, protegida com tert-butil-oxicarbonila (BOC). Na etapa de desproteção o grupo BOC é

removido, deixando a amina alifática livre (BOSI et al., 2016; MÉNARD-MOYON et al., 2011).

A metodologia empregada nas etapas de funcionalização e desproteção estão descritas a seguir. Os solventes utilizados nessas etapas, cortesia da Universidade de Trieste, foram: N,N-Dimetilformamida (DMF, com pureza superior 99,8%, Sigma-Aldrich®); Dietil éter (pureza superior a 99,8%, Sigma-Aldrich®); Metanol (pureza de 99,8%, AmalaR NORMAPUR® VWR); Acetato de etila (99,9% de pureza, VWR); solução aquosa de HCl 4 M (1 mg/mL); água deionizada Milli-Q (18,2 mΩ.cm). Utilizou-se também o iniciador isopentilnitrila (pureza 96%, Sigma-Aldrich®).

### 3.2.2 a) Etapa de Funcionalização

Em um experimento típico desta etapa, ilustrado através do diagrama da Figura 9, os *p*-NTCPM (15 mg) foram dispersos em DMF (15 mL) e a suspensão foi submetida a um banho de ultrassom por 10 minutos. A 4-[(N-Boc) aminometil]anilina (1,2 eq./mol; 0,334 g) foi adicionada à suspensão, sob agitação e temperatura de 80 °C. O iniciador Isopentilnitrila foi adicionado lentamente (gota a gota; 3,2 eq./mol; 0,644 mL) e a mistura reacional foi mantida a 80 °C durante 1 h (GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2015).

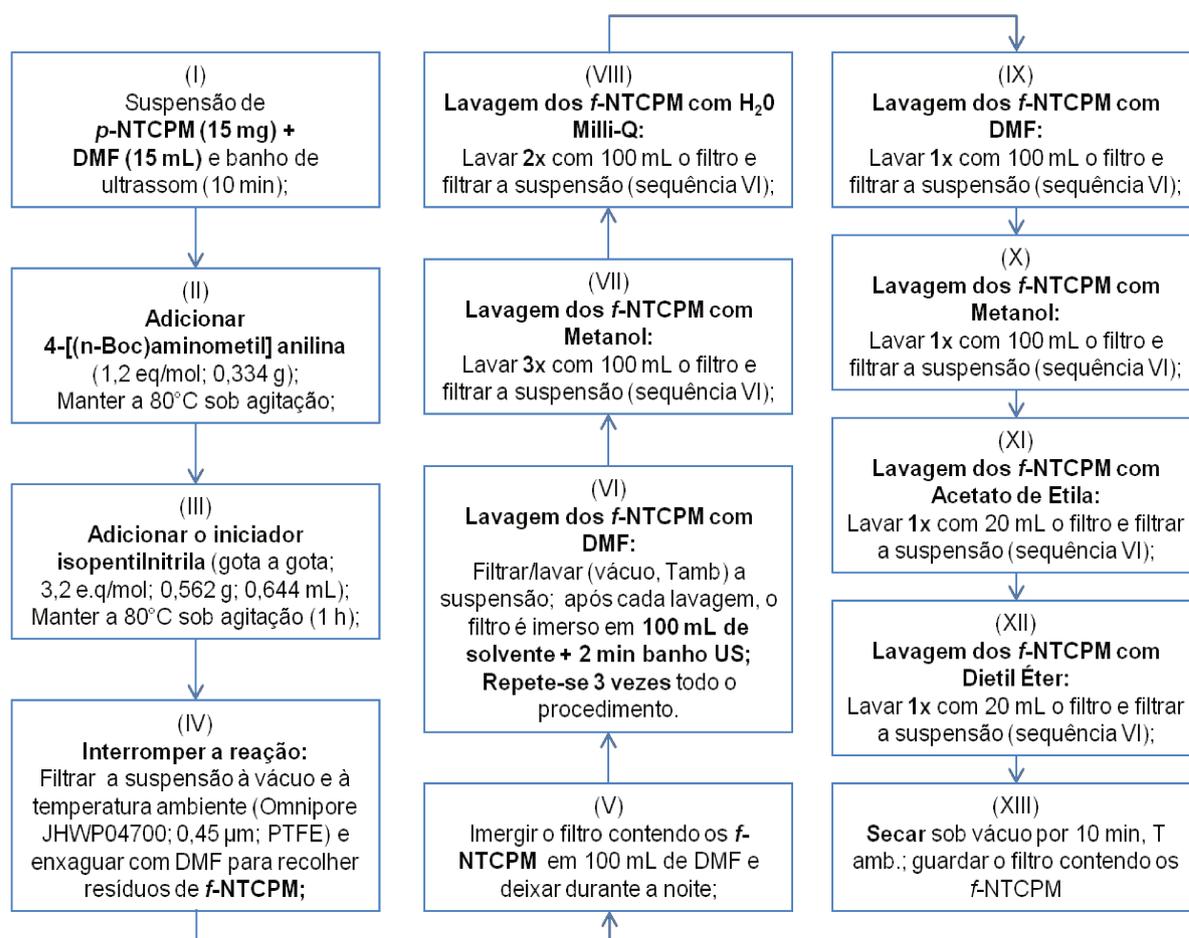
A relação 1,2 eq./mol significa que a quantidade de 4-[(N-Boc) aminometil]anilina em mol é 1,2 vezes a quantidade de carbono em mol, assumindo que os nanotubos são constituídos apenas de átomos de carbono. Com essa relação, a massa desse reagente (0,334 g) foi determinada a partir da massa de NTC utilizada. De forma semelhante, o volume do iniciador é obtido considerando-se que para cada mol de 4-[(N-Boc) aminometil]anilina são necessários 3,2 mol de isopentilnitrila.

A reação foi então interrompida por lavagem com DMF, usando um sistema de filtração com frasco de 500 mL, e a suspensão foi filtrada sob vácuo sobre uma membrana de Poli(tetrafluoretileno) (PTFE) com poro de 0,45 µm e diâmetro de 47 mm (Omnipore JHWP04700). Após filtração, descartou-se o solvente filtrado de cor amarelada e o filtro contendo os NTCPM funcionalizados (denominados neste trabalho *f*-NTCPM) foi imerso em um béquer contendo DMF

(100 mL), mantido tampado até o dia seguinte. Então, esta suspensão foi filtrada sobre uma membrana de PTFE (0,45  $\mu\text{m}$ ), utilizando sistema de filtração de 500 mL, o sólido recuperado no filtro foi disperso em DMF (100 mL) e submetido a um banho de ultrassom durante 2 minutos e filtrado novamente. Esta sequência foi repetida três vezes, observando-se se o filtrado estava limpo e sem cor.

Este procedimento de lavagem foi repetido três vezes utilizando 100 mL de metanol, duas vezes utilizando 100 mL de água Milli-Q, uma vez com 100 mL de DMF, uma vez com 100 mL de metanol. Passou-se, então, a realizar a lavagem num sistema de filtração de menor volume (100 mL) e membrana de PTFE com poro de 0,1  $\mu\text{m}$  (Omnipore JWVP2500, diâmetro de 25 mm). A lavagem foi feita uma vez utilizando 20 mL de acetato de etila e uma vez com dietil éter. O sólido resultante sobre o filtro foi seco sob vácuo durante 10 minutos e envolto em folha de alumínio.

**Figura 9. Diagrama de blocos da etapa de funcionalização dos NTCPM.**



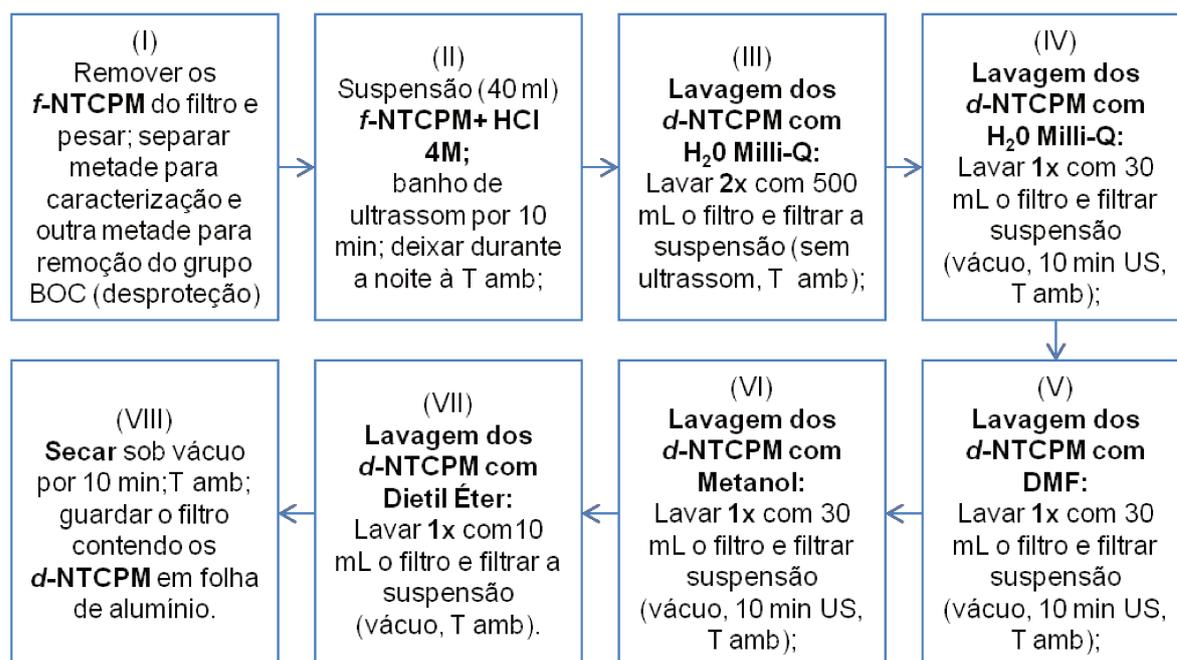
### 3.2.2 b) Etapa de Desproteção

Em um experimento representativo, uma suspensão (100 mL) de *f*-NTCPM em solução aquosa de ácido clorídrico 4 M (1 mg/ml) foi submetida a um banho de ultrassom durante 10 minutos e mantida à temperatura ambiente durante a noite sob agitação. A solução foi filtrada (sistema de 500 mL e membrana de PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$ ) e o sólido - isto é, os NTCPM após a remoção do grupo BOC, deixando a amina livre (denominados *d*-NTCPM) - foi recuperado no filtro. O sólido foi lavado com 500 mL de água Milli-Q e filtrado através de uma membrana de PTFE (0,45  $\mu\text{m}$ ). Esta sequência foi repetida duas vezes.

Na etapa seguinte, passou-se a usar um sistema de filtração com volume de 100 mL e membrana de PTFE com poro de 0,1  $\mu\text{m}$ . O sólido foi, então, disperso em 30 mL de água Milli-Q e, após 10 minutos de banho de ultrassom, filtrado. Este procedimento foi repetido com 30 mL de DMF e 30 mL de metanol. Em seguida, o sólido foi disperso em 10 mL de dietil éter e filtrado. O sólido resultante sobre o filtro foi seco à vácuo e envolto em folha de alumínio.

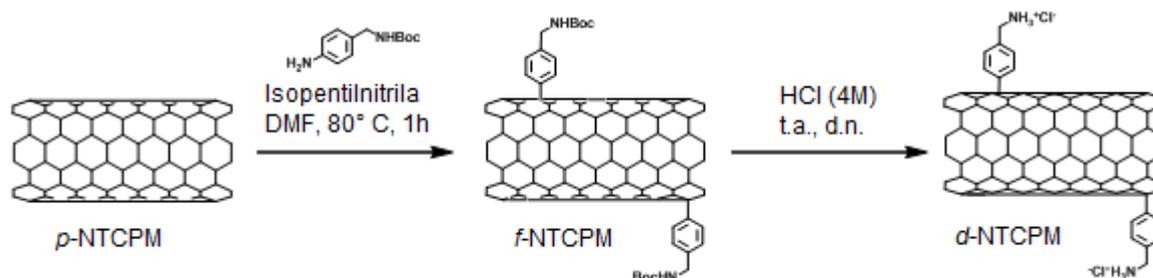
O diagrama de blocos da Figura 10 representa a sequência utilizada na etapa de desproteção.

**Figura 10. Diagrama de blocos da etapa de desproteção da benzilamina.**



A Figura 11 apresenta um esquema geral das etapas de reação de funcionalização dos NTCPM e desproteção.

**Figura 11. Esquema representativo das etapas de funcionalização covalente dos NTCPM e desproteção.**



### 3.2.3 Caracterização dos NTCPM

A fim de avaliar os efeitos dos procedimentos de purificação, descrito na seção 3.2.1, e de funcionalização, seção 3.2.2, os NTCPM foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada a detectores de energia dispersiva de raios-x (EDS). Além disso, realizou-se o *Kaiser test* associado à espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), para identificação e quantificação da amina livre presente.

#### 3.2.3 a) Análise Termogravimétrica (TGA)

O grau de pureza dos NTCPM de procedência brasileira tal como recebidos e após etapa de purificação (*p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, respectivamente) foi avaliado através de análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético (oxidativa). Utilizou-se o equipamento SDT 2960 (TA Instruments®) do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM/DEMBio/FEQ/UNICAMP).

Aqueceram-se cerca de 2,5 mg das amostras até 40 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantendo-se isoterma por 15 minutos, seguida de aquecimento a 5 °C/min até 900 °C. A curva da primeira derivada (DTG) foi obtida, bem como as temperaturas correspondentes aos seus valores máximos (picos).

Os experimentos para avaliação da funcionalização e desproteção dos NTCPM por perda de massa em atmosfera inerte (nitrogênio) foram realizados na Universidade de Trieste (UNITS), Itália. Neste caso, foram avaliados os NTCPM de procedência brasileira tal como recebidos e purificados, antes e após etapas de funcionalização e desproteção. O equipamento utilizado foi o Q500 V20, 13 Build 39 (TA Instruments®). Para essa análise, amostras com massa entre 0,4 a 0,6 mg, manteve-se uma isoterma a 100 °C por 20 minutos, seguida de aquecimento com taxa de 10 °C/min até 800 °C, fluxo 10 mL/min na balança e 90 mL/min na amostra. A DTG e os valores de temperatura onde a derivada é máxima foram obtidas pelo *software* do equipamento.

O grau de funcionalização dos NTC foi obtido utilizando a Equação (2) (NAEIMI, GOLESTANZADEH e ZAHRAIE, 2016; TOMA, 2009) que permite calcular a concentração dos grupos funcionais presente na amostra respectivamente.

$$\frac{mmol}{g} = \frac{Perda\ de\ Massa\ (\%) \times 10}{Massa\ Molar\ do\ Grupo\ Funcional} \quad (2)$$

Na Equação (2) foi considerada a perda de massa relativa à temperatura de 400 °C, ou seja, após a variação da derivada dos NTCPM *d*-UFMG 87 e *d*-UFMG 98. As massas molares do carbono e do grupo funcional, benzilamina, são 12 g/mol e 142,4 g/mol respectivamente. O grupo funcional ligado à parede do NTC está representado na Figura 11.

A fim de auxiliar a interpretação dos resultados obtidos na seção 3.3.2, foi realizada a análise de TG em atmosfera de ar sintético (oxidativa) da amostra *f*-UFMG 87, ou seja, após funcionalização do NTCPM com benzilamina, e sem purificação. Essa análise complementar foi realizada em um Equipamento TGA/DSC1, da METTLER TOLEDO com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C.

### 3.2.3 b) Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman dos NTCPM antes (*p*-Chengdu, *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98) e após as reações de funcionalização (*f*-Chengdu, *f*-UFMG

87 e *f*-UFMG 98), bem como após desproteção da benzilamina (*d*-Chengdu, *d*-UFMG 87 e *d*-UFMG 98) foram conduzidas em um espectrofotômetro RENISHAW In Via, na Universidade de Trieste (UNITS, Itália) no laboratório do Departamento de Ciências Farmacêuticas, *Carbon Nanotechnology Group*.

Utilizaram-se laser com comprimento de onda de 532 nm, 1% de potência, tempo de 10 segundos e ampliação de 50 vezes.

As intensidades das bandas D, G e G' foram calculadas através do *software* OriginPro 8.5, bem como os valores de número de onda correspondentes.

### 3.2.3 c) *Kaiser Test* e Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A presença do grupo amina livre foi avaliada através do *Kaiser Test* (FLUKA), cortesia Universidade de Trieste, contendo: solução de fenol em 80% etanol, solução de cianeto de potássio/ água/ piridina, solução de ninidrina 6% em metanol.

Para a realização do *Kaiser Test* foram preparadas suspensões, uma contendo 0,5 mg de NTCPM funcionalizados, outra contendo 0,5 mg de NTCPM desprotegidos e uma de referência sem NTCPM. Cada suspensão, foi obtida com 75 µl de uma solução de fenol em 80% de etanol e 100 µl de solução de cianeto de potássio/água/piridina, deixadas em banho de ultrassom por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados 75 µl de solução de 6% de ninidrina em etanol, deixada em banho de ultrassom por 2 minutos. As suspensões foram aquecidas durante 10 minutos a 120 °C em banho de óleo. Após o aquecimento foram adicionados 2,75 mL de uma solução de etanol e água (6:4), centrifugou-se a 2000 rpm por 10 minutos e removeu-se o sobrenadante com pipeta de Pasteur (cerca de 2,5 mL). Foram avaliados os NTCPM de origem brasileira (*f*-UFMG 87, *d*-UFMG 87, *f*-UFMG 98 e *d*-UFMG 98) e também o de origem chinesa (*f*-Chengdu e *d*-Chengdu).

A partir das soluções de NTCPM obtidas no *Kaiser Test*, foram realizadas análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro VARIAN 5000 Cary, a fim de verificar absorção no comprimento de onda de 570 nm, visando confirmar a presença de amina livre nos *d*-NTCPM e ausência nos *f*-NTCPM.

De acordo com a lei de Lambert-Beer, a absorvância pode ser correlacionada com a concentração dos grupos amina conforme a Equação (3) (TOMA, 2009).

$$\frac{mmol}{g} = \frac{(Abs amostra - Abs branco) \times Diluição (mL) \times 10^3}{Coeficiente de extinção \times Massa da amostra (mg)} \quad (3)$$

Onde "*Abs amostra*" é a absorvância da amostra a 570 nm; "*Abs branco*" é a absorvância em 570 nm da solução de fenol em etanol, KCN em piridina e ninidrina em etanol, sem NTCPM, preparada como referência; "*diluição*" é volume no qual a amostra foi diluída para ser analisada no espectrofotômetro (5 mL); "*coeficiente de extinção*" é  $15000 \text{ m}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; "*massa da amostra*" corresponde à massa de NTCPM usados na análise.

### 3.2.3 d) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para caracterização dos *p*-NTCPM antes e após o processo de purificação. Além disso, através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) buscou-se identificar os elementos químicos presentes nessas amostras.

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Inspect 50, com detectores elétrons secundários, retroespalhados, espectrômetro EDS de raios-X e câmara EDAX de difração de elétrons retroespalhados EBSD - TEAM, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (labmicro), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP. Utilizaram-se tensão de aceleração de 15 kV e detector ETD para obtenção das micrografias, além de alto vácuo ( $9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ).

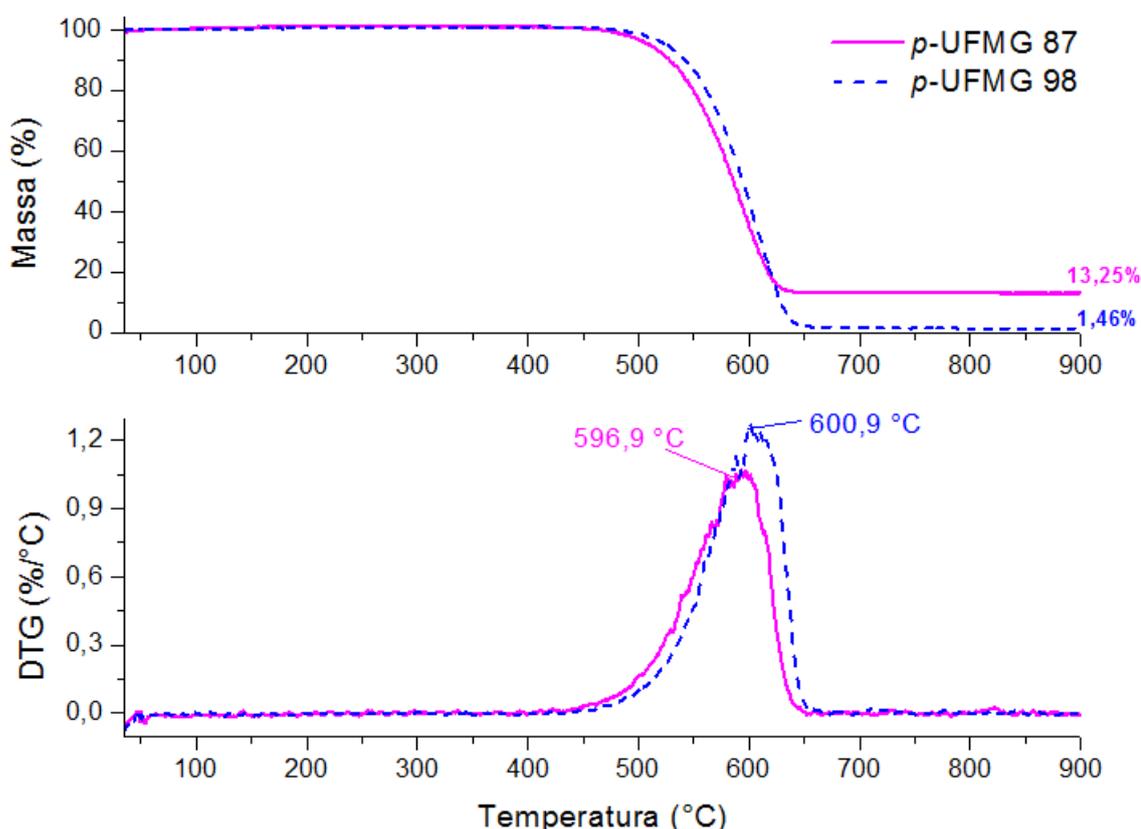
### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) em atmosfera de ar sintético (oxidativa) foi empregada para avaliar o teor resíduos metálicos provenientes do catalisador utilizado na fabricação dos NTCPM. Na Figura 12 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) e primeira derivada (DTG) dos NTCPM fornecidos pela UFMG antes e após procedimento de purificação com ácido clorídrico - *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, respectivamente.

As massas residuais e temperaturas correspondentes à máxima taxa de degradação (picos da primeira derivada) também estão reunidas na Tabela 2. Observou-se um pequeno deslocamento da temperatura de 597 °C para 601 °C dos NTCPM originais para aqueles obtidos após purificação.

**Figura 12. Curvas TG e DTG, em atmosfera oxidativa, dos NTCPM UFMG antes (*p*-UFMG 87) e após (*p*-UFMG 98) a etapa de purificação.**



**Tabela 2. Temperaturas na máxima taxa de variação de massa e massa residual a 900 °C (atmosfera oxidativa) para os NTCPM *p*-UFMG.**

NTCPM	<i>p</i> -UFMG 87	<i>p</i> -UFMG 98
T <sub>DTG</sub> (°C)	597,0	600,9
M <sub>resid. DTG</sub> (%)	13,25	1,46

Os NTCPM, tanto antes quanto após a etapa de purificação, não apresentaram perda de massa entre 300 e 400 °C, o que permite inferir que não contêm quantidade significativa de carbono amorfo. Observando a massa residual a 900 °C, nota-se que os NTCPM tal como recebidos (*p*-UFMG 87) apresentam um resíduo de 13,25% em massa, devido a resíduos de catalisadores metálicos. O procedimento de purificação resultou na diminuição desse teor residual para 1,46%. A denominação dos NTCPM de UFMG 87 e UGMG 98, antes e após purificação respectivamente, diz respeito à pureza da amostra, considerando-se esses teores, 87% e 98%, residuais obtidos.

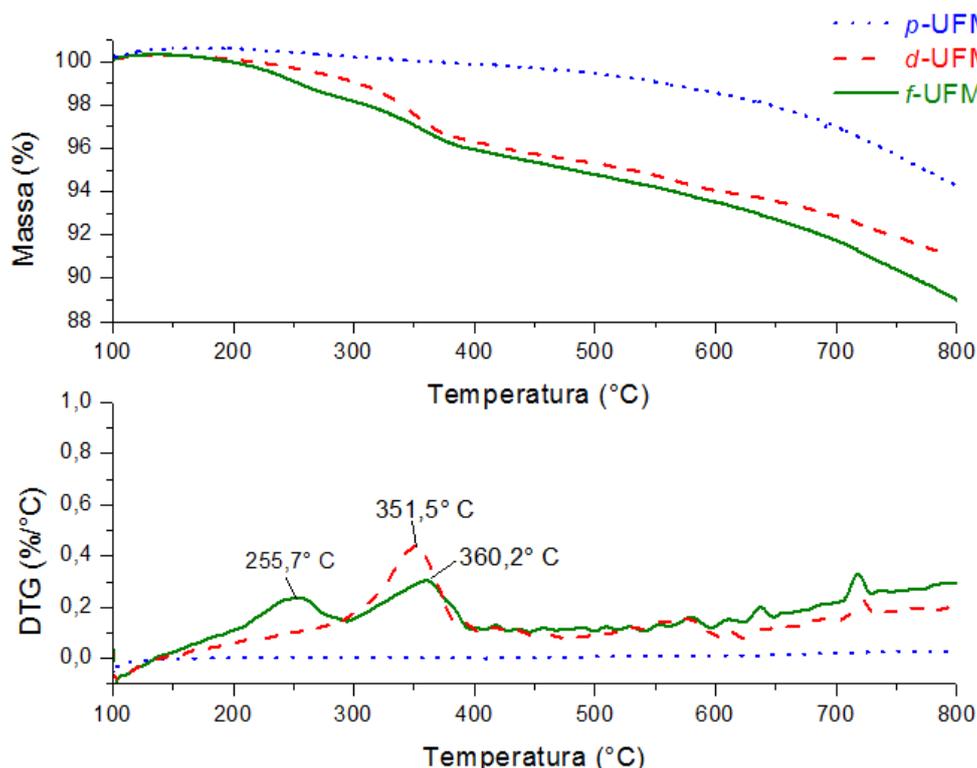
A diluição dos metais no ácido clorídrico pôde ser observada durante o procedimento de purificação, uma vez que a mistura água/ácido clorídrico/NTCPM, previamente à filtração, adquiriu coloração verde. A eliminação do catalisador presente nos NTCPM recebidos foi igualmente verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com acessório EDS para microanálise elementar, apresentada na seção 3.3.4.

Análises termogravimétricas também foram conduzidas em atmosfera inerte (nitrogênio) para avaliar a presença de grupos orgânicos ligados aos NTC de procedência nacional (UFMG), tal como recebidos e purificados (UFMG 87 e UFMG 98, respectivamente), antes e após as etapas de funcionalização e desproteção (prefixos *p*-, *f*- e *d*-). As curvas TG e DTG são apresentadas nas Figuras 13 e 14.

Não há perda de massa significativa entre 200 e 400 °C para os *p*-NTCPM porque as estruturas gráficas (hibridização sp<sup>2</sup>) são estáveis sob atmosfera de nitrogênio até 900 °C (LIPINSKA et al., 2012; REBELO et al., 2016). Todavia, defeitos na superfície dos nanotubos, como hibridizações sp<sup>3</sup> do carbono, podem contribuir para uma perda de massa na faixa de temperatura destas análises (LIPINSKA et al., 2012; REBELO et al., 2016). Na temperatura final de 800 °C

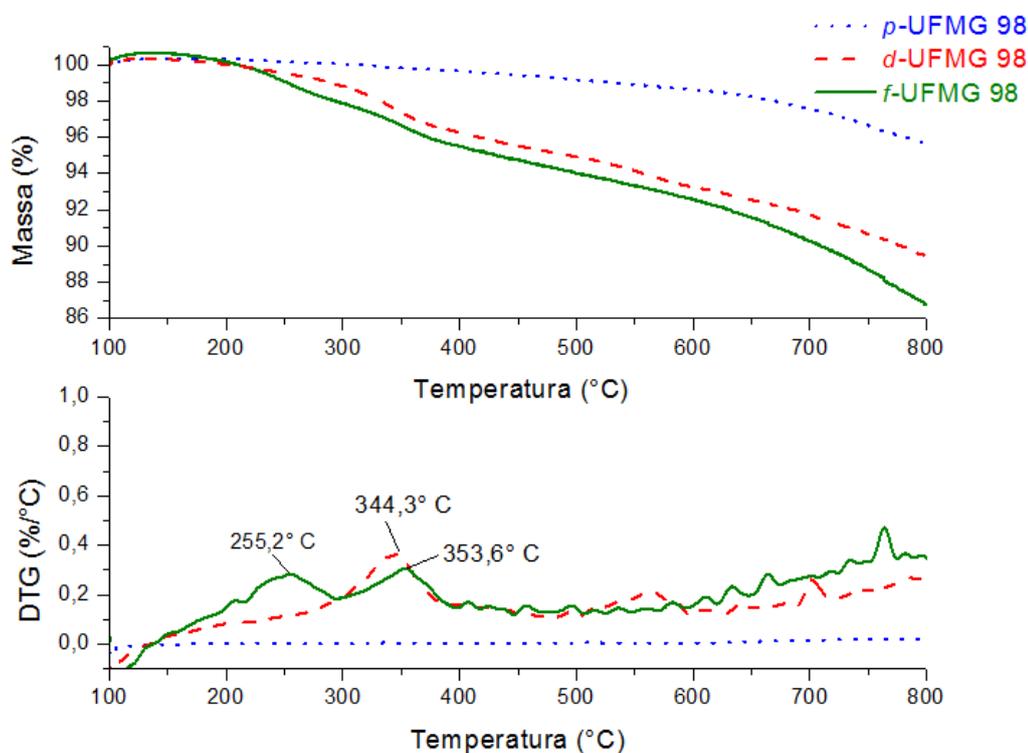
observa-se uma perda de 5,8% e 4,3% para as amostras *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, respectivamente.

**Figura 13. Curvas TG e DTG dos NTCPM UFMG 87 prístino (linhas azuis pontilhadas), após funcionalização covalente (linhas verdes sólidas) e após desproteção (linhas vermelhas tracejadas) em atmosfera de nitrogênio.**



Por outro lado, após a funcionalização dos NTCPM, a significativa perda de massa entre 200 e 400 °C pode ser atribuída aos grupos funcionais ligados à superfície dos NTC (CELLOT et al., 2011; MÉNARD-MOYON et al., 2011). Os dois picos da DTG observados são provavelmente devidos ao grupo BOC, por volta de 255 °C, e à benzilamina, mais estável, entre 350 e 360 °C. Após as etapas de desproteção, não há mais o pico DTG inferido ao grupo BOC, apenas aquele referente ao grupo benzilamina na superfície do NTC. Como o grupo BOC é removido durante a desproteção, justifica-se também a maior perda de massa para os nanotubos *f*-UFMG do que os *d*-UFMG.

**Figura 14. Curvas TG e DTG dos NTCPM UFMG 98 prístino (linhas azuis pontilhadas), após funcionalização covalente (linhas verdes sólidas) e após desproteção (linhas vermelhas tracejadas) em atmosfera de nitrogênio.**



Foi possível quantificar o grau de funcionalização dos NTC utilizando a Equação (2). Estabeleceram-se os valores de massa (%) e perda de massa (%) correspondentes à temperatura de 400 °C, após o pico da DTG, para obtenção da quantidade de grupos funcionais por massa de NTCPM funcionalizado, conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3. Concentração de grupos funcionais nos *d*-NTCPM determinada através do resultado da análise termogravimétrica à 400 °C.**

NTCPM	Massa (%)	Perda de massa (%)	Concentração de grupos funcionais (mmol/g)
<i>d</i> -UFMG 87	96,30	3,70	0,26
<i>d</i> -UFMG 98	96,27	3,73	0,26

Não houve diferença significativa entre a concentração de grupos funcionais nos *d*-NTCPM 87 e *d*-NTCPM 98, o que sugere que a etapa de purificação com HCl não afeta significativamente a funcionalização dos NTC,

hipótese a ser investigada com auxílio das demais análises de caracterização dos NTCPM discutidas nos itens subsequentes.

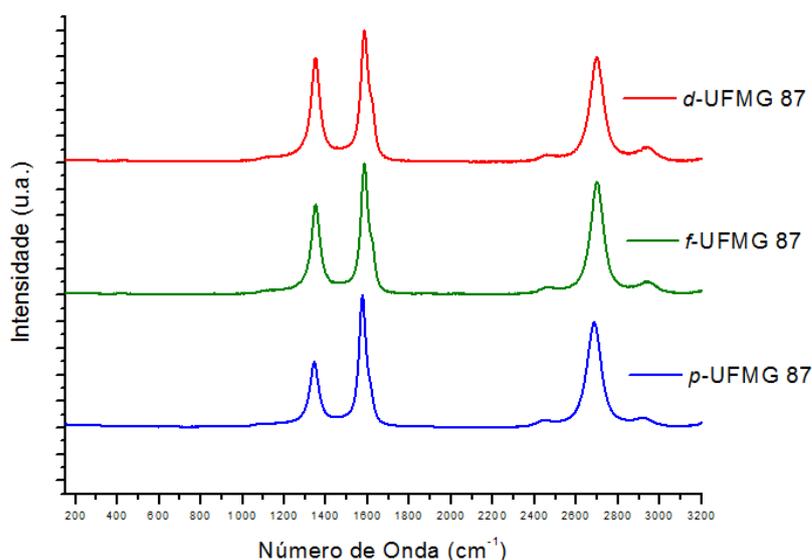
### 3.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de NTCPM (1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ ), utilizando laser com comprimento de onda de 532 nm, são apresentados nas Figuras 15 a 17 pelo seu valor médio. No Apêndice 1 são apresentados os espectros obtidos considerando-se todas as repetições em cada caso.

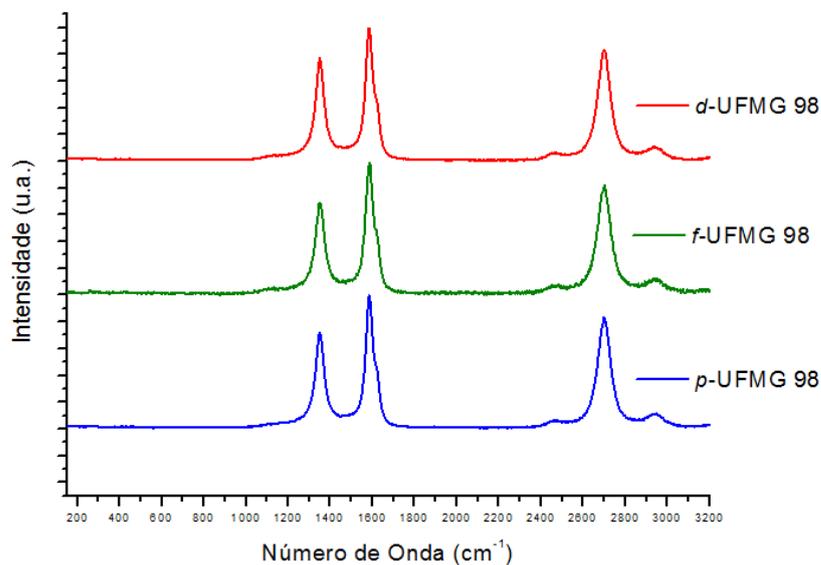
A banda G, ao redor de 1580  $\text{cm}^{-1}$ , é originada devido aos modos vibracionais tangenciais ao plano dos átomos de carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  (arranjo hexagonal característico da folha de grafeno) (DYACHOVA et al., 2013; HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; MICOLI, 2012; WANG et al., 2014).

Além da banda G, a banda G', que aparece por volta de 2700  $\text{cm}^{-1}$ , também está relacionada a orbitais atômicos  $\text{sp}^2$  do carbono (HODKIEWICZ, 2010; SAITO et al., 2011). O aumento da banda G' pode estar relacionado à ruptura do empilhamento das camadas de grafeno, efeito semelhante à esfoliação (REBELO et al., 2016).

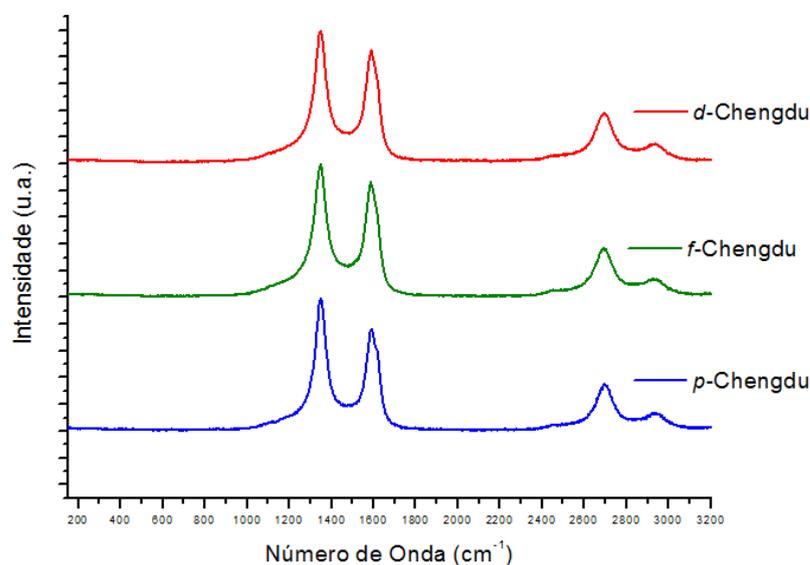
**Figura 15. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM UFMG 87 (sem purificação) antes e após as reações de funcionalização e desproteção (*p*-UFMG 87, *f*-UFMG 87 e *d*-UFMG 87), média de 5 repetições em cada caso.**



**Figura 16. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM UFMG 98 (após purificação) antes e após as reações de funcionalização e desproteção (*p*-UFMG 98, *f*-UFMG 98 e *d*-UFMG 98), média de 5, 3 e 4 repetições respectivamente.**



**Figura 17. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPM Chengdu antes e após as reações de funcionalização e desproteção (*p*-Chengdu, *f*-Chengdu e *d*-Chengdu), média de 3, 5 e 5 repetições, respectivamente.**



A banda D, próxima a  $1350 \text{ cm}^{-1}$ , é associada a presença de estruturas desordenadas na folha de grafeno, como átomos de carbono com orbitais atômicos  $\text{sp}^3$  no nanotubo e em impurezas de carbono não cristalino (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; HODKIEWIEZ, 2010; MÉNARD-MOYON et al., 2011; MICOLI, 2012;

TOMA, 2009). Uma banda D mais proeminente em NTCPM, comparada a nanotubos de parede simples, é esperada devido à configuração de camadas múltiplas, que contribui para a desordem na estrutura (HODKIEWICZ, 2010).

Os modos vibracionais chamados de respiração radial (*radial breathing mode* - RBM) são observados a baixos números de onda, tipicamente entre 100 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , e correspondem à expansão e contração dos tubos. São observados para nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) e inversamente proporcionais ao diâmetro do tubo (HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; MICOLI, 2012). No caso dos NTCPM, essa banda é muito fraca e difícil de ser observada, o que justifica a sua ausência nos espectros obtidos.

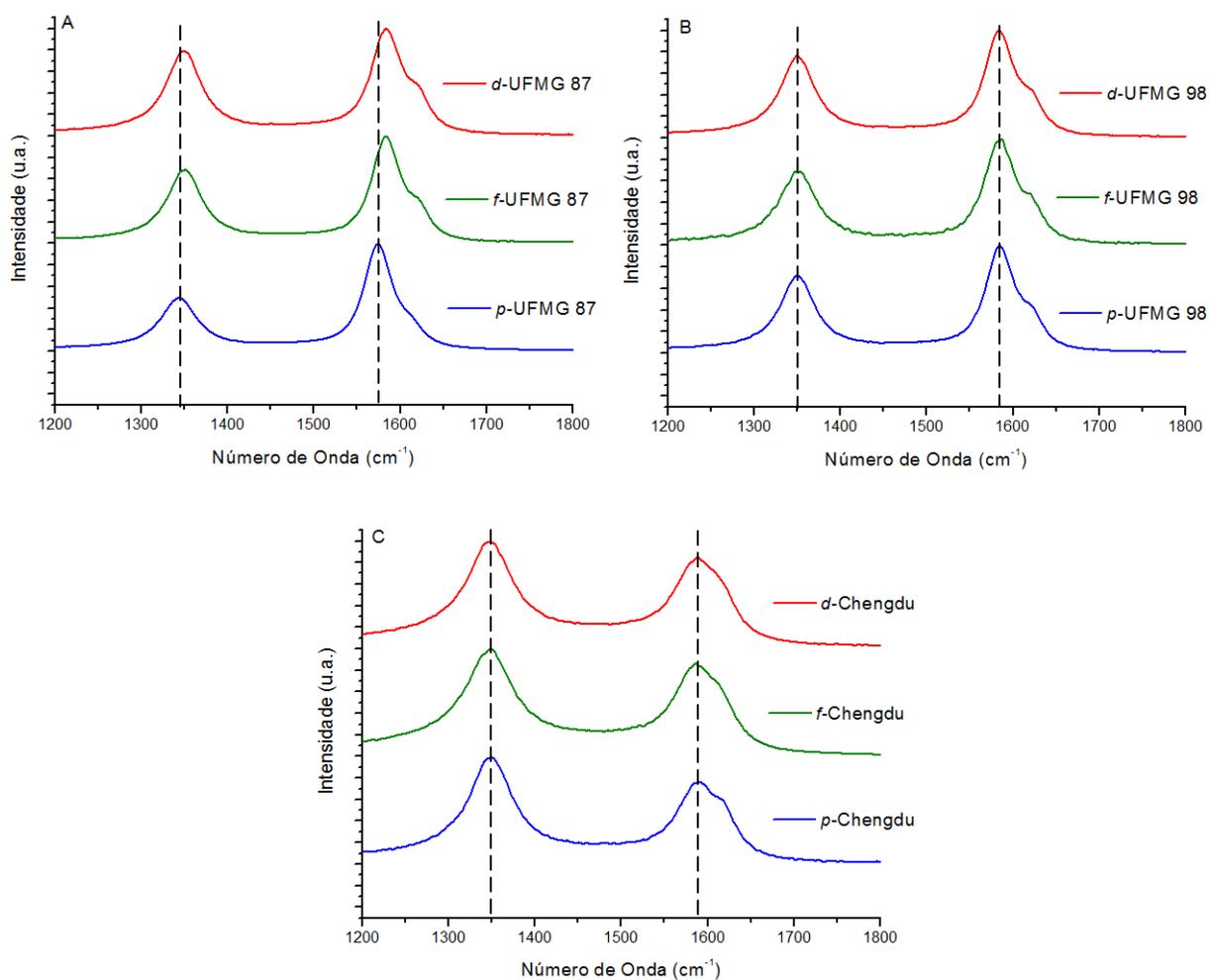
As intensidades médias das bandas G, G' e D, bem como o número de onda médio correspondente estão apresentados na Tabela 4, normalizadas pelas bandas de maior intensidade: banda D no caso dos NTCPM Chengdu e banda G para os NTCPM UFMG. No Apêndice 1 são apresentados os valores obtidos para todas as repetições.

**Tabela 4. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de NTCPM (valores médios).**

Amostra	D		G		G'	
	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)
<i>p</i> -Chengdu	1348 ± 1	1 ±	1590 ± 2	0,76 ± 0,01	2697 ± 2	0,36 ± 0,01
<i>f</i> -Chengdu	1349 ± 2	1 ±	1588 ± 5	0,88 ± 0,03	2693 ± 6	0,4 ± 0,1
<i>d</i> -Chengdu	1346 ± 4	1 ±	1589 ± 1	0,85 ± 0,03	2694 ± 7	0,39 ± 0,05
<i>p</i> -UFMG 87	1344 ± 1	0,50 ± 0,04	1574 ± 2	1,00 ±	2684 ± 2	0,80 ± 0,04
<i>f</i> -UFMG 87	1350 ± 2	0,69 ± 0,08	1583 ± 1	1,00 ±	2698 ± 3	0,86 ± 0,02
<i>d</i> -UFMG 87	1349 ± 2	0,79 ± 0,06	1584 ± 1	1,00 ±	2698 ± 3	0,81 ± 0,04
<i>p</i> -UFMG 98	1349 ± 2	0,73 ± 0,09	1585 ± 2	1,00 ±	2700 ± 2	0,84 ± 0,05
<i>f</i> -UFMG 98	1352 ± 4	0,71 ± 0,05	1586 ± 2	1,00 ±	2700 ± 4	0,83 ± 0,03
<i>d</i> -UFMG 98	1350 ± 1	0,77 ± 0,05	1584 ± 2	1,00 ±	2701 ± 2	0,83 ± 0,02

A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) fornece uma estimativa para o grau de desordem em materiais de carbono  $sp^2$  (SAITO et al., 2011). Essas bandas aparecem em foco na Figura 18. A relação entre as intensidades das bandas D e G dos NTCPM, considerando-se o valor médio entre as relações obtidas para cada repetição realizada, estão apresentadas na Tabela 5.

**Figura 18. Espectros Raman das bandas D e G dos três tipos de NTCPMs - UFMG 87 (A), UFMG 98 (B) e Chengdu (C) - prístinos (linhas azuis ou inferiores), após funcionalização covalente (linhas verdes ou intermediárias) e após desproteção da benzilamina (linhas vermelhas ou superiores).**



**Tabela 5. Relação entre as intensidades (I) das bandas D e G dos NTCPM de diferentes procedências, considerando-se as repetições das análises**

UFMG 87	$I_D/I_G$	UFMG 98	$I_D/I_G$	Chengdu	$I_D/I_G$
<i>p</i> -UFMG 87	$0,50 \pm 0,04$	<i>p</i> -UFMG 98	$0,73 \pm 0,09$	<i>p</i> -Chengdu	$1,31 \pm 0,01$
<i>f</i> -UFMG 87	$0,69 \pm 0,08$	<i>f</i> -UFMG 98	$0,71 \pm 0,05$	<i>f</i> -Chengdu	$1,14 \pm 0,04$
<i>d</i> -UFMG 87	$0,79 \pm 0,06$	<i>d</i> -UFMG 98	$0,77 \pm 0,05$	<i>d</i> -Chengdu	$1,18 \pm 0,04$

Comparando-se a relação entre as bandas D e G dos NTCPM Chengdu e UFMG, notam-se comportamentos distintos. Os nanotubos de procedência brasileira apresentam a banda D menos intensa, quando comparada à banda G, que no caso dos NTCPM de origem chinesa. Esse efeito pode estar relacionado ao fato de os NTCPM Chengdu apresentarem menores diâmetros (entre 8 e 15 nm) que os NTCPM fornecidos pela UFMG (entre 10 e 50 nm), de maneira que a folha de grafeno, ao enrolar-se, apresenta maior curvatura, contribuindo para maior densidade de defeitos (ANTUNES et al., 2007).

Além disso, não foi informado pelo fornecedor qual o tipo de purificação ao qual os NTCPM Chengdu foram submetidos. Tratamentos oxidativos, por exemplo com ácido sulfúrico e nítrico, poderiam aumentar o número de defeitos na superfície dos NTCPM (hibridização  $sp^3$ ), justificando a intensidade da banda D nos espectros Raman do NTCPM Chengdu, bem como o "ombro" na banda G, a  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , que caracteriza a banda D' e associa-se também aos modos de defeito (DATSYUK et al., 2008; SAITO et al., 2011).

De acordo com os espectros de NTCPM UFMG antes e depois do processo de purificação utilizando ácido clorídrico (*p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, respectivamente), há um aumento na intensidade da banda D em relação à banda G (aumento da relação  $I_D/I_G$ ) devido a introdução de defeitos na superfície dos NTCPM, promovendo surgimento de mais ligações C-C instáveis, embora certas estruturas de carbono mal ordenadas possam também ter sido removidas.

Pode-se observar um aumento da razão  $I_D/I_G$  nos NTCPM *f*-UFMG 87 em relação ao *p*-UFMG 87, devido à introdução de grupos funcionais covalentemente

ligados à superfície dos nanotubos, resultando na conversão de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  em  $sp^3$  (MÉNARD-MOYON et al., 2011). Esse aumento também é observado após etapa de desproteção, provavelmente devido ao uso de HCl nessa etapa, que pode ocasionar o surgimento de mais defeitos na superfície, com mudança da hibridização.

No entanto, não é observada diferença significativa na relação Raman  $I_D/I_G$  entre os grupos de NTCPM UFMG purificados e funcionalizados ( $p$ -UFMG 98 e  $f$ -UFMG 98), provavelmente devido ao fato de que ligações covalentes são formadas a partir de defeitos na superfície dos NTCPM, que já haviam sido previamente introduzidos durante etapa de purificação com HCl. Assim, o aumento da banda D fica menos evidente nesse caso.

A banda D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), associada a modos de defeito, é mais evidente para os NTCPM UFMG purificados ( $p$ -UFMG 98,  $f$ -UFMG 98 e  $d$ -UFMG 98). Este ombro também se torna mais definido após as reações de funcionalização UFMG 87 e UFMG 98, indicando o efeito da introdução de grupos funcionais na superfície dos NTC.

Através da análise da Tabela 4, pode-se observar um deslocamento na posição da banda G para os nanotubos  $p$ -UFMG 98 em relação aos  $p$ -UFMG 87 ( $1585$  e  $1574\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Este desvio da banda G não é observado quando o  $p$ -UFMG 98 é comparado com  $f$ -UFMG 98 ou  $d$ -UFMG 98, mas fica evidente do  $p$ -UFMG 87 para o  $f$ -UFMG 87 ou  $d$ -UFMG 87 (mudança de  $1574$  para  $1583\text{ cm}^{-1}$ ). Como este último conjunto não foi purificado, esta alteração poderia ser decorrente de um efeito da etapa de funcionalização, como a provável eliminação de resíduos grafiticos e dos próprios resíduos de catalisador.

O mesmo comportamento pode ser observado para a banda D: há um pequeno deslocamento de  $\sim 1344\text{ cm}^{-1}$  ( $p$ -UFMG 87) para  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  ( $p$ -UFMG 98;  $f$ -UFMG 87 ou  $d$ -UFMG 87), que não ocorre quando o  $p$ -UFMG 98 é comparado com  $f$ -UFMG 98 ou  $d$ -UFMG 98. Pode-se, ainda, verificar tal comportamento na banda G', que sofre um deslocamento de  $\sim 2685\text{ cm}^{-1}$  ( $p$ -UFMG 87) para  $\sim 2695\text{ cm}^{-1}$  ( $p$ -UFMG 98;  $f$ -UFMG 87 ou  $d$ -UFMG 87). Essa variação não é verificada comparando-se o  $p$ -UFMG 98 com  $f$ -UFMG 98 ou  $d$ -UFMG 98.

O deslocamento para maiores valores de número de associa-se às vibrações de menores energias (número de onda e energia são inversamente

proporcionais). Isso pode estar relacionado com o efeito de dispersão e afastamento dos feixes de nanotubos.

Bokobza e Zhang (2012) observaram um deslocamento das bandas D, G e G' para maiores números de onda no caso de NTCPM dispersos em ciclohexano com aplicação de energia ultrassônica. Esse deslocamento, segundo os autores, está relacionado a uma menor interação das forças de Van de Waals entre os tubos.

Caso os deslocamentos observados fossem verificados apenas após as etapas de desproteção, isto é, nos *d*-NTCPM, isso poderia ser justificado pelo fato de que ácido clorídrico é utilizado nessa etapa, de forma semelhante ao procedimento de purificação. Entretanto, as alterações já são percebidas na etapa de funcionalização, previamente ao uso de HCl na desproteção. O solvente N,N-Dimetilformamida (DMF), associado à aplicação de energia ultrassônica durante a etapa de funcionalização, pode ter promovido a dispersão NTCPM, desagregando aglomerados e facilitando a remoção das impurezas.

Estudos na literatura sugerem que deslocamentos das bandas G e D em NTC relacionam-se a mudanças na sua estrutura eletroquímica, seja pela quantidade e tipo de um grupo químico ligado às paredes dos tubos e/ou aumento do teor de aceptores ou doadores de elétrons (STOBINSKI et al. 2010). Deslocamentos para números de onda maiores podem estar relacionados com a transferência de carga devido a inserção de grupos aceptores de elétrons (dopagem tipo *p*) e, para menores números de onda, de doadores de elétrons (dopagem tipo *n*) (LI et al., 2011; MURPHY, PAPAKONSTANTINOUS e OKAPALUGO, 2006; RAO et al., 1997). Uma explicação plausível, segundo Murphy, Papakonstantinou e Okapalugo (2006) é que elementos eletronegativos poderiam ter um efeito semelhante a um dopante tipo *p*, resultando na transferência de elétrons do sistema  $\pi$  conjugado dos NTC para esse elemento, por exemplo para os átomos de cloro do ácido clorídrico utilizado na etapa de purificação, formando ânions Cl<sup>-</sup>. No caso da funcionalização, o grupo funcional inserido na parede dos NTC poderia ocasionar esse efeito de acceptor dos elétrons.

A presença de catalisador metálico na amostra *p*-UFMG 87 e ausência nas demais - isto é, se os catalisadores foram removidos durante a funcionalização mesmo sem o procedimento de purificação, justificando sua ausência inclusive na amostra *f*-UFMG 87 - também poderia ser uma explicação plausível, uma vez que

metais atuam como doadores de elétrons, deslocando as bandas dos nanotubos para menores números de onda. A fim de verificar tal hipótese, eliminação de resíduos de catalisador durante a etapa de funcionalização, os NTCPM UFMG funcionalizados e sem purificação prévia (*f*-UFMG 87) foram avaliados por análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa, conforme descrito na metodologia. . Entretanto, tal hipótese foi descartada após o resultado de TGA, que indicou cerca 12,42% de massa residual, valor muito próximo ao encontrado na amostra *p*-UFMG 87.

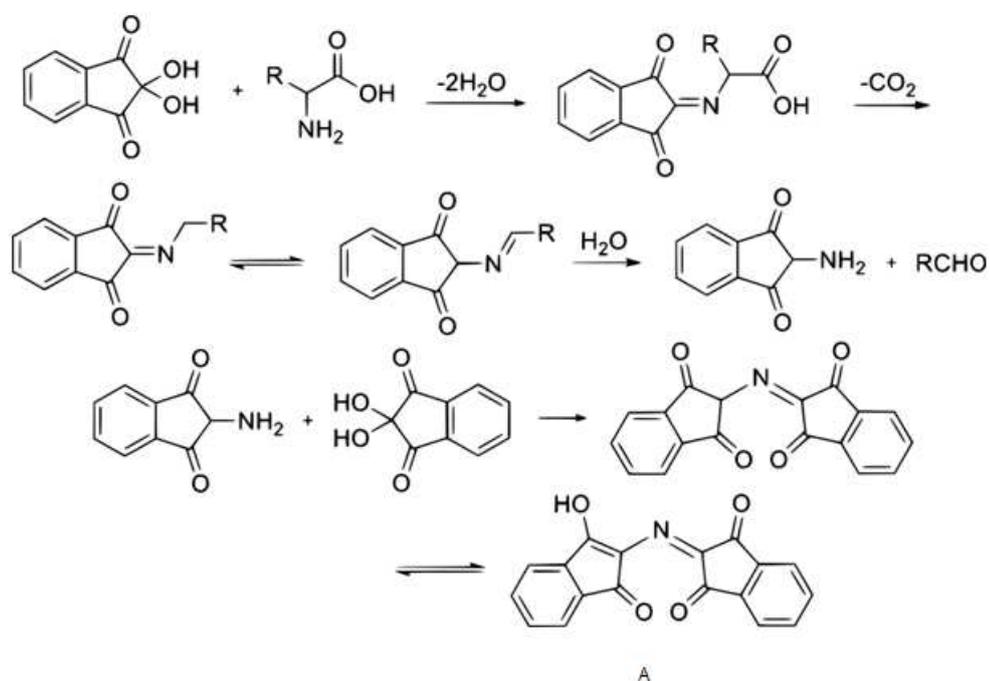
Embora partículas de catalisador metálico ainda estejam presentes durante as reações de inserção de grupos funcionais nas paredes dos NTCPM, os espectros Raman sugerem que a etapa de purificação não tem efeito significativo na funcionalização. A presença de grupos funcionais de benzilamina em quantidades similares, calculadas a partir das análises de TG em atmosfera inerte (Tabela 3), contribui para reforçar tal suposição.

### **3.3.3 *Kaiser Test* e Espectroscopia na Região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)**

O *Kaiser Test* foi introduzido em 1970 para quantificar os grupos amina livres na síntese de peptídeos em estado sólido (KAISER et al., 1970). Trata-se de um teste colorimétrico simples com ninidrina, de acordo com a reação apresentada na Figura 19. Na reação, que ocorre a 100 °C, o complexo formado (indicado por "A" na Figura 19) apresenta absorção em 570 nm (TOMA, 2009). A sensibilidade reportada para esse teste é de 5 µmol/g (KAISER et al., 1970).

O *Kaiser Test* confirmou a presença do grupo amina livre nos NTCPM desprotegidos através da mudança de coloração da solução de incolor para violeta. Além disso, foi possível determinar a quantidade de grupos funcionais por grama de NTCPM funcionalizado através da Equação (3). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

**Figura 19. Mecanismo de reação do *Kaiser Test* com formação do complexo A, responsável pela absorção em 570 nm.**



Fonte:SIGMA-ALDRICH

**Tabela 6. Quantidade de grupos funcionais por grama de NTCPM através do *Kaiser Test*.**

NTCPM	Absorbância (em 570 nm) <sup>a</sup>	mmol/g
<i>d</i> -UFMG 87	0,134	0,089
<i>d</i> -UFMG 98	0,165	0,110
<i>d</i> -Chengdu	0,414	0,276

<sup>a</sup> Os valores de absorbância apresentados foram obtidos descontando-se a absorbância da solução de referência (sem NTCPM), medida a 570 nm, da absorbância da amostra.

A quantidade de grupos funcionais que de fato se ligam aos nanotubos está de acordo com os resultados reportados na literatura (BOSI et al., 2016; MÉNARD-MOYON et al., 2011), porém ao se comparar esse número com o reagente utilizado, fica evidente o baixo rendimento da reação. Tomando como exemplo os NTCPM *d*-UFMG 98, o resultado encontrado foi 0,11 mmol de grupos por grama de NTCPM, logo, considerando-se que os nanotubos sejam formados apenas por átomos de carbono (massa molar de 12 g/mol), são 1,32 mmol de grupos por mol de carbono. Durante a reação, a quantidade de 4-[(N-Boc)

aminometil]anilina adicionada foi de 1,2 mol para cada mol de carbono. Assim, apenas 0,1% das moléculas ligaram-se aos NTC.

A quantidade de grupos funcionais por massa de NTC obtida através do *Kaiser Test* para as amostras de NTCPM UFMG pode ser comparada com os obtidos por TGA, mostrando uma concordância satisfatória. Porém, os valores referentes à quantidade de grupos funcionais ligados aos NTCPM, em mmol/g, calculados a partir da perda de massa antes de 400 °C (TGA) são maiores que os obtidos através do *Kaiser Test*. Isso pode estar relacionado à contribuição da perda de massa referente ao carbono com hibridização  $sp^3$  das paredes dos NTCPM, que ocorre no intervalo de temperatura estudado (LIPINSKA et al., 2012; REBELO et al., 2016).

Além disso, a maior quantidade de grupos funcionais nos nanotubos de carbono Chengdu pode ser associada a um maior número de carbonos com hibridização  $sp^3$  na superfície dos NTCPM, como foi verificado também através da espectroscopia Raman. Não há variação tão expressiva desse resultado quando se comparam apenas os nanotubos *d*-UFMG 87 e *d*-UFMG 98 (0,089 e 0,110 mmol/g, respectivamente), que possuem razões  $I_D/I_G$  próximas ( $0,79 \pm 0,1$  e  $0,77 \pm 0,1$ , respectivamente) e, portanto, um número semelhante de carbonos com hibridização  $sp^3$  em relação a carbonos com hibridização  $sp^2$ . O que, em concordância com as análises de Raman e cálculos da quantidade de grupos funcionais ligados aos NTC por TGA, sugere que a etapa de purificação com HCl não afeta significativamente a funcionalização dos NTC.

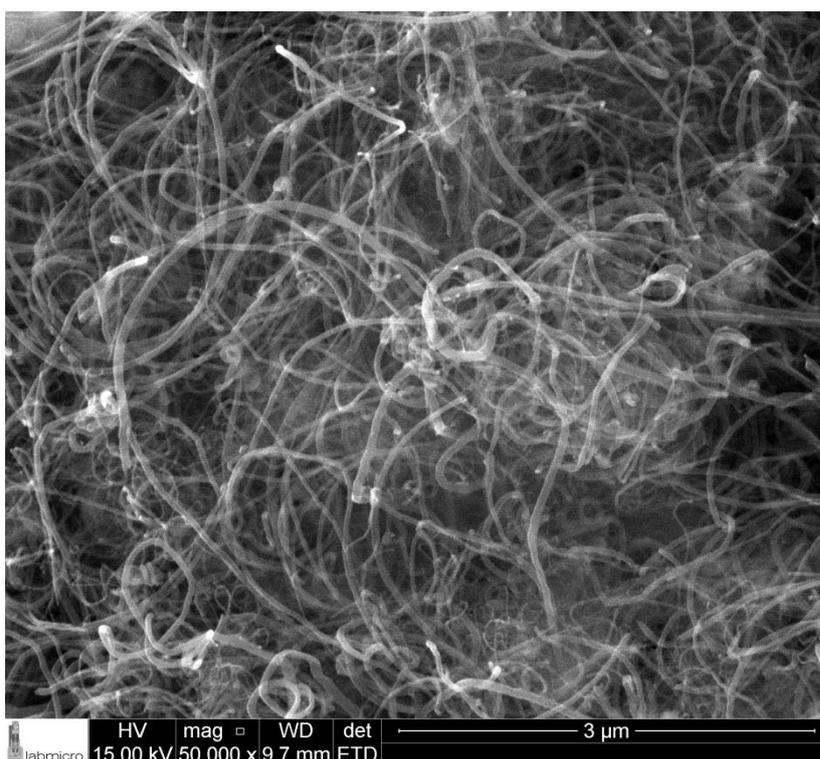
### **3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)**

As microscopias eletrônicas de varredura das amostras de NTCPM UFMG não funcionalizados antes e após a etapa de purificação (*p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98) estão apresentadas nas Figuras 20 e 21 respectivamente.

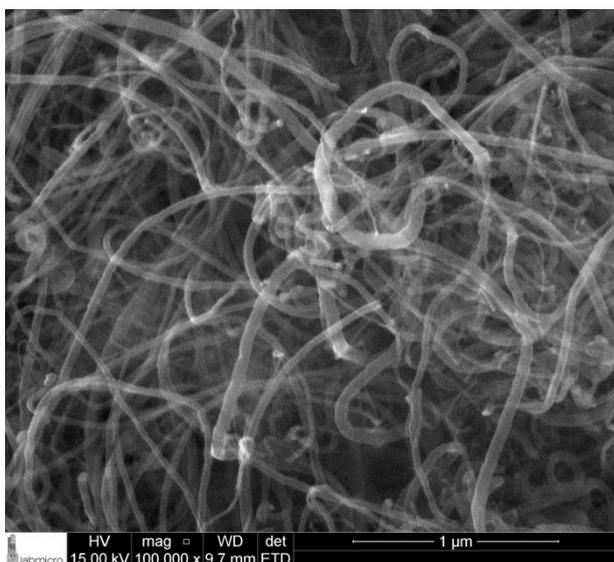
Comparando-se as microscopias antes e após procedimento de purificação (Figura 20 e Figura 21, respectivamente), têm-se evidências de um

maior estado de agregação na primeira em relação a segunda, sugerindo que o tratamento de purificação poderia contribuir para uma melhor dispersão dos NTCPM. Isso está de acordo com a hipótese discutida na seção 3.3.2 de que o deslocamento das bandas D, G e G' poderia estar relacionado a uma maior dispersão dos NTCPM.

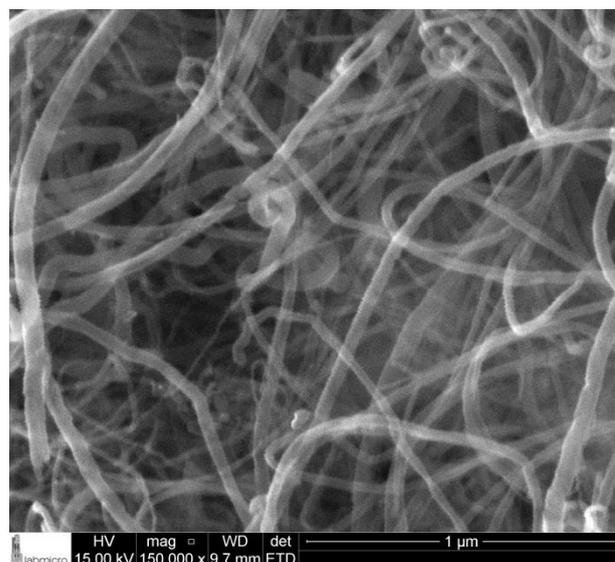
**Figura 20. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos NTCPM *p*-UFMG 87 com ampliação de 50.000 (A), 100.000 (B) e 150.000 (C) vezes.**



A

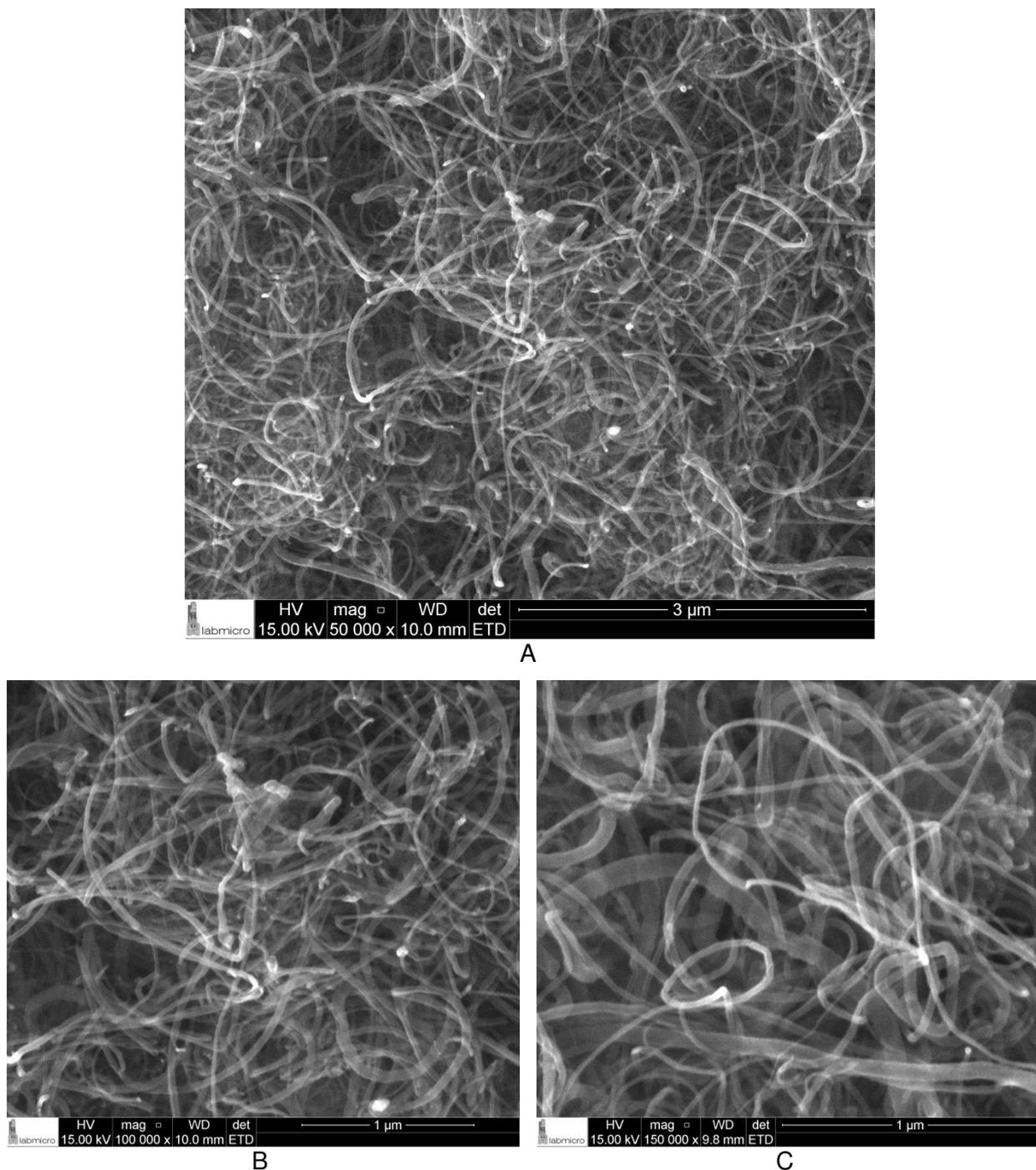


B



C

**Figura 21. Microscopias eletrônicas de varredura (MEV) dos NTCPM *p*-UFMG 98 com ampliação de 50.000 (A), 100.000 (B) e 150.000 (C) vezes.**



Os resultados da microanálise elementar semiquantitativa dos espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) das amostras *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, estão descritos na Tabela 7, enquanto as imagens de MEV das áreas

correspondentes estão nas Figuras 22 e 23. Conforme previamente constatado por TGA em atmosfera oxidativa e pela mudança de coloração da solução aquosa de ácido clorídrico (seção 3.3.1), a microanálise baseada em EDS confirmou a remoção dos resíduos de catalisador metálico (MgO – Co – Fe).

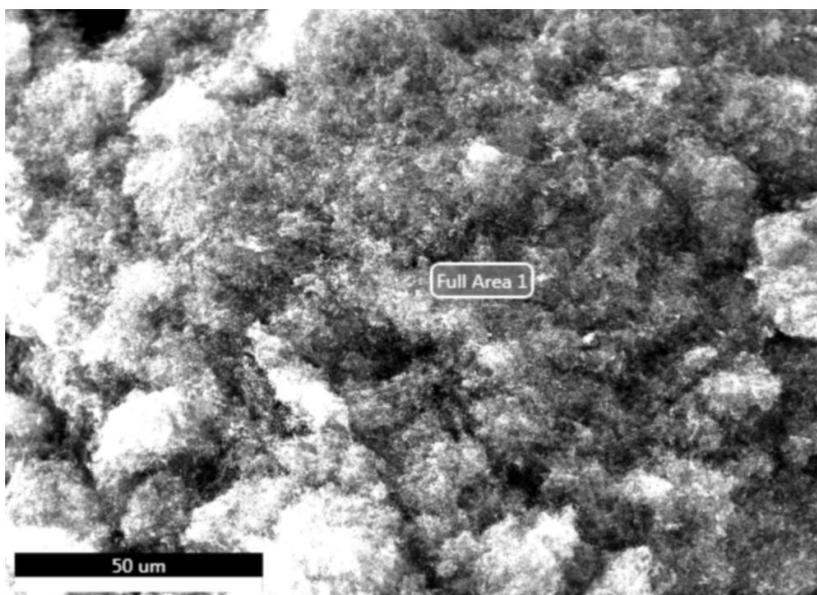
**Tabela 7. Análise semiquantitativa baseada em EDS dos nanotubos submetidos a diferentes tratamentos.**

Amostra/ Elemento	<i>p</i> -UFMG 87		<i>p</i> - UFMG 98	
	% Massa	% Atômica	% Massa	% Atômica
C K	95,92	98,05	99,16	99,37
O K	1,72	1,32	0,84	0,63
Mg K	0,43	0,22	-	-
Fe K	0,93	0,2	-	-
Co K	1	0,21	-	-

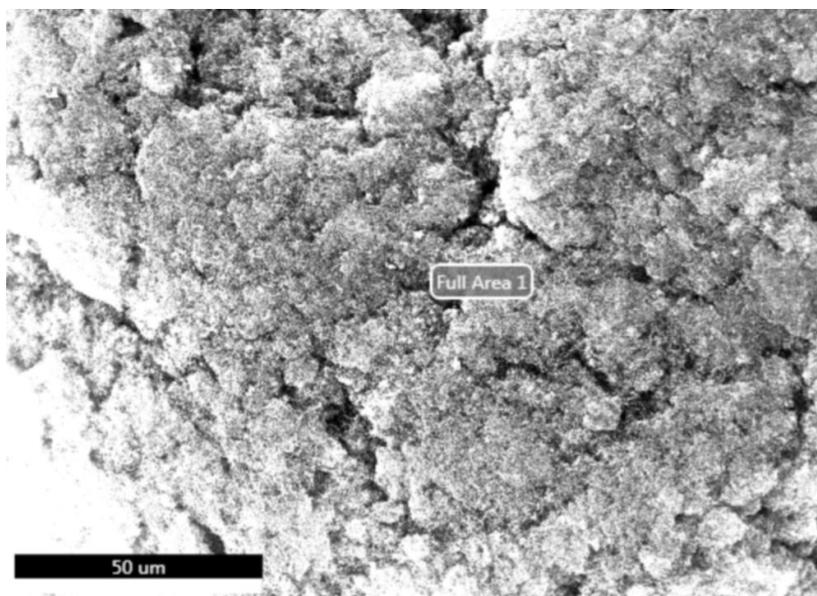
Em relação à pureza dos NTCPM determinada por TGA e os valores apresentados na Tabela 7, os teores de carbono obtidos via EDS são superiores. Resultados semelhantes foram reportados na literatura (RASMUSSEN et al., 2014).

Na análise termogravimétrica, maior massa de amostra é analisada quando comparada à técnica de EDS, justificando diferenças nos resultados. Além disso, a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X é uma análise semiquantitativa com grandes incertezas analíticas (RASMUSSEN et al., 2014), em especial para elementos de baixo Número Atômico ( $Z < 11$ ) (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007), carbono e oxigênio não são adequadamente quantificados pelo detector EDS. Assim, serão utilizados neste trabalho os teores determinados por TGA, por ser uma medida de massa e representativa de uma quantidade significativa.

**Figura 22. MEV/EDS dos NTCPM UFMG não purificados e não funcionalizados (p-UFMG 87).**



**Figura 23. MEV/EDS dos NTCPM UFMG purificados e não funcionalizados (p-UFMG 98).**



### 3.4 CONCLUSÕES

Investigaram-se alterações nas características dos NTCPM UFMG e Chengdu submetidos a procedimentos de purificação e de funcionalização covalente.

A etapa de purificação consistiu em tratamento com ácido clorídrico, resultando em uma eficiente eliminação de resíduos de catalisador metálico. Além disso, as análises de MEV e espectros Raman sugerem uma melhoria da dispersão dos NTCPM ocasionada durante esse tratamento.

Na etapa de funcionalização covalente dos NTCPM, introduziram-se grupos benzilamina contendo um grupo BOC protetor em suas paredes. Na etapa de desproteção, esse grupo protetor foi removido seletivamente. Os espectros Raman dos NTCPM UFMG funcionalizados apresentam um aumento da banda D, relacionada a átomos de carbono com hibridização  $sp^3$ , em relação à banda G, devido a alterações na estruturais na superfície dos NTCPM atribuídas a formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono dos nanotubos e o anel benzênico. Perdas de massa entre 200 e 400 °C observadas nas análises termogravimétricas em atmosfera inerte estão relacionadas aos grupos orgânicos introduzidos, confirmando a funcionalização dos NTCPM. Já os resultados do *Kaiser Test* confirmaram e quantificaram os grupos amina livres introduzidos nas paredes dos tubos.

A presença dos grupos amina nas paredes dos NTCPM pode favorecer sua dispersão em matrizes poliméricas, de modo a incorporar as excelentes propriedades dessas nanopartículas aos nanocompósitos obtidos. Além de uma melhor solubilização dos nanotubos no próprio solvente, espera-se que durante etapas de polimerização *in situ*, ligações entre os grupos amina e moléculas do polímero em crescimento possam ser formadas, favorecendo a dispersão dos NTC e evitando que se aglomerem novamente. Com isso, espera-se potencializar resultados referentes às propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.

**CAPÍTULO 4: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PMMA E  
NTCPM**

## 4.1 INTRODUÇÃO

A técnica de polimerização *in situ* do monômero MMA em solução, isto é, na presença dos nanotubos de carbono e de solvente, assistida por ultrassom, foi empregada com o objetivo de favorecer a dispersão dos nanotubos de carbono de parede múltiplas (NTCPM) na matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e obter nanocompósitos com propriedades elétricas, térmicas e mecânicas superiores em relação às do polímero.

Foram utilizados os NTCPM produzidos por CVD pelo Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Neste capítulo serão reportados os estudos envolvendo os NTCPM após etapa de purificação utilizando ácido clorídrico (Capítulo 3, seção 3.2.1), uma vez que esta apresentou-se eficiente na remoção de resíduos de catalisadores e de possíveis estruturas mal organizadas, como nanopartículas grafíticas. Embora tratamentos oxidativos não tenham sido avaliados para efeito de comparação, é esperado que o tratamento empregado se mostre menos agressivo (DATSYUK et al., 2008).

Inicialmente não foram utilizados os NTC funcionalizados com amino-metil anilina (Capítulo 3, seção 3.2.2), uma vez que o grupo visa à preparação de nanocompósitos de PMMA/NTCPM utilizando rotas simplificadas e com menor custo, para posterior produção em larga escala. Os posteriores trabalhos realizados com NTC contendo o grupo benzilamina enxertado em sua superfície são tratados no Capítulo 5.

As variáveis amplitude do ultrassom, que irá influenciar na energia aplicada ao meio reacional, e teor de NTCPM foram estudadas com o auxílio de um planejamento experimental fatorial, visando determinar as condições de síntese que resultam em melhor dispersão dos nanotubos.

A energia ultrassônica aplicada em reações de polimerização pode elevar a concentração de radicais livres e auxiliar fenômenos de transferência de massa no meio reacional, promovendo uma mistura mais eficiente. Com isso há uma maior conversão do monômero e aumenta-se a taxa global de polimerização, porém, pode promover também a diminuição da massa molar do polímero formado (HASANZADEH, BARIKANI e MAHDAVIAN, 2016). Além disso, embora o ultrassom

auxilie na esfoliação dos agregados de NTC através do fenômeno da cavitação, quando excesso de energia é aplicada, os NTC podem ser danificados ou fragmentados, comprometendo as propriedades elétricas dos nanocompósitos.

Durante aplicação de energia ultrassônica, as moléculas do solvente também podem sofrer decomposição, originando espécies radicalares. Essas espécies reativas podem reagir com os NTC (KOSHIO et al., 2001) e com radicais poliméricos em crescimento. Reações sonoquímicas entre a cadeia de polímero em propagação e NTC também são propensas a ocorrer.

A avaliação das propriedades elétricas é destacada neste trabalho, como indicativo da dispersão dos NTC nos nanocompósitos, sugerindo aplicações de acordo com a condutividade elétrica obtida. O fenômeno da percolação elétrica também foi estudado. Além disso, a estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada, bem como suas características estruturais e morfológicas.

As propriedades reológicas também foram avaliadas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Materiais Dielétricos/Ópticos e Nanocompósitos (LMDON), em um estudo paralelo ao reportado neste trabalho (ASSIS et al., 2016).

## 4.2 METODOLOGIA

Neste capítulo, a metodologia está organizada na sequência: descrição da purificação prévia do monômero, síntese dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM utilizando NTCPM *p*-UFMG 98, obtenção de filmes dos nanocompósitos e métodos de caracterização físico-química e elétrica.

A rota utilizada para obtenção de nanocompósitos de PMMA/NTCPM, é baseada na polimerização *in situ* do monômero MMA na presença dos NTCPM, do solvente e do iniciador AIBN com aplicação de energia ultrassônica por sonda, baseado em procedimento desenvolvido em trabalhos anteriores deste grupo (MARCHESIN et al, 2012).

Os materiais e equipamentos utilizados em cada etapa estão descritos nas seções correspondentes.

### 4.2.1 Purificação do Monômero

Para síntese do polímero poli (metacrilato de metila) (PMMA), utilizou-se o monômero metacrilato de metila (MMA) com 99,9% de pureza, cortesia da UNIGEL, contendo hidroquinona [ $C_6H_4(OH)_2$ ] a 30 ppm como inibidor de polimerização.

O MMA foi previamente purificado para remover a hidroquinona presente. Esse procedimento foi realizado à temperatura ambiente com o auxílio de uma coluna de separação 306312 da Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, de acordo com a montagem apresentada na Figura 24.

O balão no qual o MMA foi coletado foi coberto com papel alumínio para proteger o monômero da luz e evitar sua prévia polimerização, uma vez que o inibidor foi removido. Após passagem pela coluna, o MMA foi armazenado em frascos âmbar e nitrogênio foi purgado para manter uma atmosfera inerte durante o armazenamento. Os frascos contendo o reagente foram mantidos no congelador.

**Figura 24. Montagem do sistema experimental da purificação do MMA.**



## 4.2.2 Síntese dos Nanocompósitos poliméricos contendo NTCPM *p*-UFMG 98

Os NTCPM (fornecidos pela UFMG) e o monômero metacrilato de metila (MMA) previamente purificados - conforme descrito nas seções 3.2.1 e 4.2.1, respectivamente -, foram empregados na etapa de polimerização radicalar *in situ* na presença de solvente.

Fez-se uso também do iniciador 2,2' azobis-(2- isobutironitrila) (AIBN), nome comercial Vazo<sup>®</sup> 64, fornecido pela DuPont<sup>™</sup>, além de clorofórmio P.A. A.C.S. da Synth<sup>®</sup>, estabilizado com amileno, pureza de 99,8%, empregado como solvente.

Utilizou-se o processador ultrassônico Q700 da QSONICA com potência máxima de 700 W e frequência de 20 kHz, com sonda ultrassônica de 6,4 mm de diâmetro e amplitude de ultrassom máxima de 170  $\mu\text{m}$  (amplitude relativa igual a 100%). O sistema experimental é apresentado na Figura 25.

**Figura 25. Montagem do sistema experimental para aplicação de energia ultrassônica.**



Para cada ensaio realizado, 75 mL de clorofórmio foram adicionados ao frasco reacional e, então, os NTCPM *p*-UFMG 98. O terceiro componente adicionado foi o monômero (MMA), considerando-se uma proporção entre monômero e solvente de 3:1 (volume : massa), seguido pelo iniciador AIBN. A proporção entre MMA e AIBN foi fixa em 200:1 (mol : mol), equivalente a 0,0082 g AIBN/g MMA. A massa de

NTCPM adicionada, que determina o seu teor em relação a massa de MMA, foi uma das variáveis estudadas e, portanto, foi alterada em cada ensaio.

Nitrogênio foi purgado por 30 segundos no frasco para condicionar o meio reacional em atmosfera inerte. A ponteira (6,4 mm) da sonda ultrassônica foi imersa na mistura reacional cerca de 1 cm (1,5 vezes o diâmetro da ponteira) e o espaço entre a sonda e as bordas do frasco foi vedado para evitar entrada de oxigênio.

Em cada ensaio, a amplitude relativa (%) foi selecionada e o tempo de sonicação ativa foi fixado em 25 minutos, considerando-se o modo de operação do ultrassom em pulsos de 1 segundo, ou seja, 1 segundo ligado e 1 segundo desligado (tempo total de 50 minutos). O valor da amplitude relativa (%), assim como o teor de NTCPM, também variou a cada ensaio.

Após a etapa de aplicação de energia ultrassônica, nitrogênio foi purgado para manter atmosfera inerte, o frasco tampado e a solução mantida em estufa a 60 °C por 24 h. A temperatura e tempo de síntese foram determinados com base na temperatura de ebulição do clorofórmio - 61,3 °C a 1 atm (PERRY, GREEN e MALONEY, 1997) -, e no tempo de meia vida do AIBN (Vazo<sup>®</sup> 64) de 20 h a 60 °C, conforme reportado pelo fabricante (para solução de tolueno). O tempo de polimerização de 24 h foi estabelecido como garantia para se completar a síntese, desconsiderando-se, inclusive, os possíveis efeitos do ultrassom, como favorecimento da formação de radicais durante a etapa de iniciação, aumento da taxa global de polimerização e da conversão do MMA.

Quando retirada da estufa, a amostra foi aberta, novamente purgada com nitrogênio, tampada e mantida em congelador.

Portanto, deseja-se estudar os efeitos das variáveis teor de NTCPM (em relação a massa de MMA) e amplitude do ultrassom nas propriedades dos nanocompósitos, por exemplo nas propriedades elétricas e térmicas. Para isso, utilizou-se o planejamento fatorial de experimentos  $2^2$  com ponto central e inserção dos pontos axiais, isto é, um delineamento composto central rotacional (*Central Composite Design*). A Tabela 8 mostra os níveis considerados no planejamento experimental e a Tabela 9 apresenta as condições de cada ensaio. Na Tabela 9, além da amplitude relativa, em % (que é selecionada diretamente no equipamento), estão apresentados também os valores de amplitude convertidos para  $\mu\text{m}$ , considerando que 100% de amplitude relativa equivale a 170  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 8. Valores para o delineamento composto central rotacional (DCCR).**

Variáveis	Código	Nível				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Teor de NTCPM (%)	$x_1$	0,8	1	1,5	2	2,2
Amplitude relativa (%)	$x_2$	21	26	38	50	55

**Tabela 9. Matriz do delineamento fatorial (DCCR) com 11 ensaios.**

Ensaio	Codificados		Reais		
	Teor de NTCPM	Amplitude	Teor de NTCPM (%)	Amplitude relativa (%)	Amplitude real ( $\mu\text{m}$ )
1	-1	-1	1	26	44,2
2	1	-1	2	26	44,2
3	-1	1	1	50	85
4	1	1	2	50	85
5	0	0	1,5	38	64,6
6	0	0	1,5	38	64,6
7	0	0	1,5	38	64,6
8	-1,41	0	0,8	38	64,6
9	1,41	0	2,2	38	64,6
10	0	-1,41	1,5	21	35,7
11	0	1,41	1,5	55	93,5

O tempo de sonicação, diluição da solução e quantidade de iniciador, bem como as faixas de amplitude e de teor de NTCPM estudadas, foram definidos com base em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (CECCI, 2013; MARCHESIN et al., 2012).

Inicialmente foram realizados os ensaios de 1 a 7, com função de fazer uma triagem (*screening*) das variáveis, ou seja, verificar se são estatisticamente significativas para as respostas avaliadas, considerando-se a faixa estudada. Além disso, é possível avaliar, através de um teste de curvatura, se o ajuste de modelo matemático linear é adequado. Entretanto, para ajuste de um modelo matemático quadrático é necessário inserir os pontos axiais (8 a 11).

A ordem dos ensaios 1 a 4 foi determinada por sorteio, sendo intercalados os ensaios dos pontos centrais (5 a 7). Sendo assim, a sequência foi: ensaio 3,

seguido do 5, 2, 6, 1, 7 e 4. Em seguida foram realizados os ensaios 8 a 11, referentes aos pontos axiais, em ordem estabelecida também aleatoriamente: ensaios 10, 11, 9 e 8.

As massas dos materiais utilizados nas sínteses dos ensaios 1 a 11 estão apresentados na Tabela 52 do Apêndice 2. Foi utilizada uma balança analítica Marte BL 320 H.

Foram sintetizadas, além dos ensaios do planejamento experimental fatorial, amostras de PMMA sem NTCPM nas amplitudes consideradas no estudo, chamadas de PMMA 21, 26, 38, 50 e 55 em alusão à amplitude relativa do ultrassom utilizada. Sintetizou-se também um PMMA sem ultrassom e sem NTCPM - PMMA 0 - para comparação. As condições desses ensaios estão descritas na Tabela 10.

**Tabela 10. Ensaios para o PMMA sem NTCPM.**

Ensaio	Amplitude relativa (%)
PMMA 0	0
PMMA 21	21
PMMA 26	26
PMMA 38	38
PMMA 50	50
PMMA 55	55

O PMMA comercial Plexiglas® V052 produzido pela Arkema Inc. por polimerização via radicais livres (SLONE, 2001), termoplástico acrílico formulado para moldagem por injeção e adquirido na forma de pellets, também foi utilizado neste trabalho como parâmetro de apoio ou controle dos resultados.

Durante a aplicação de energia ultrassônica, a potência elétrica (W) instantânea fornecida ao conversor é exibida no visor do equipamento de ultrassom. O valor da energia acumulada (J) também é informado a cada pulso do equipamento. Ao selecionar amplitudes diferentes entre os ensaios, a energia requerida para mantê-la constante em cada caso também varia. Além disso, o teor de NTCPM pode oferecer uma resistência adicional à vibração da sonda, influenciando no valor da potência entregue ao conversor e, conseqüentemente, na energia total. Dessa forma, um estudo inicial para avaliar o efeito dessas variáveis

na energia fornecida ao conversor, durante a aplicação de energia ultrassônica, foi realizado.

O *software* Statistica 13 da StatSoft, Inc. foi utilizado na análise dos valores de todas as respostas avaliadas nesse trabalho, descritas nos itens subsequentes, considerando-se o planejamento fatorial. Devido à grande variabilidade inerente aos processos nanotecnológicos, considerou-se 90% de confiança nessas análises, ou seja, nível de significância de 10% ( $\alpha = 0,1$ ) (RODRIGUES e IEMMA, 2014). No caso de obtenção de modelos matemáticos correlacionando as variáveis estudadas e as respostas analisadas, os valores dos resultados experimentais foram comparados aos valores preditos através da correlação obtida, por meio do cálculo do desvio e erro relativo, calculados conforme as Equações (4) e (5).

$$\text{Desvio} = \text{Resposta experimental} - \text{Resposta prevista pelo modelo} \quad (4)$$

$$\text{Erro Relativo} = \frac{\text{Desvio}}{\text{Resposta experimental}} * 100 \quad (5)$$

Além dos dos ensaios 1 a 11 e ensaios de PMMA sem NTCPM, foram sintetizados nanocompósitos com 0,5%, 5% e 10% de teor de NTCPM *p*-UFMG 98 e 26% de amplitude do ultrassom para construção da curva de percolação elétrica. A amplitude foi determinada em função dos resultados de condutividade elétrica obtidos (seção 4.3.3 a). Esses ensaios foram nomeados "0,5%A26", "5%A26" e "10%A26", sendo o primeiro número referente ao teor de NTCPM utilizado, seguido de "A26" em alusão à amplitude de 26%. As massas de AIBN, NTCPM e MMA utilizadas nesses ensaios também estão reportadas no Apêndice 2 (Tabela 52).

#### 4.2.2.a) Considerações Sobre o Processo de Ultrassom

Inicialmente, é pertinente uma discussão acerca do funcionamento do equipamento de ultrassom com base no manual de operação fornecido pela

QSONICA (2016), a fim de evitar uma interpretação errônea das condições experimentais.

No ultrassom utilizado, a potência (W) exibida no visor do equipamento é medida com base na energia elétrica transferida ao conversor. No conversor, a energia elétrica é transformada em energia mecânica pela excitação de cristais piezoelétricos, produzindo o seu movimento vibratório longitudinal. Esse movimento é transferido através da sonda, causando a expansão e contração da ponteira da sonda. A distância percorrida durante este movimento vibratório corresponde à amplitude, que é ajustável e apresenta um valor máximo para cada sonda de ultrassom. No caso da sonda com diâmetro de 6,4 mm (1/4") utilizada, se o nível de amplitude relativa escolhida for 100%, a sonda irá alcançar uma amplitude de aproximadamente 170  $\mu\text{m}$ . Para 50% de amplitude relativa, esse valor será aproximadamente 85  $\mu\text{m}$ .

O controle da amplitude permite que as vibrações ultrassônicas sejam mantidas no nível desejado. Assim, o ultrassom fornece uma amplitude constante para a amostra, ainda que ocorram alterações no meio reacional, como viscosidade, temperatura e concentração. Quanto maior a resistência oferecida ao movimento da sonda devido à alta viscosidade do meio, por exemplo, maior deverá ser a potência disponibilizada à sonda para garantir amplitude de vibração constante.

Logo, manter a amplitude relativa no nível máximo (100%) não irá fornecer a máxima potência (700 W) para a sonda. A máxima potência que o equipamento é capaz de fornecer será atingida apenas quando a resistência à vibração da sonda, oferecida pelo meio, for alta o suficiente para requerer esse valor.

Durante a aplicação de energia ultrassônica, a rápida vibração da ponteira causa cavitação no líquido, levando à formação e colapso violento de milhares de bolhas microscópicas, o que libera grande quantidade de energia no meio. Portanto, é a intensidade da cavitação que mede a efetividade da sonicação. Há uma relação direta com a amplitude, ou seja, ao aumentar a amplitude, a intensidade de sonicação também aumenta dentro da amostra. Assim, a amplitude, e não a potência, é o fator crítico quando se busca a reprodução de resultados de sonicação.

Além disso, com o objetivo de prevenir a formação de espuma e permitir uma mistura eficiente, recomenda-se que a profundidade da sonda imersa na

amostra seja cerca de 1,5 vezes o diâmetro da ponteira, sem tocar no fundo do recipiente. Por essa razão, conforme descrito na metodologia experimental, cerca de 1 cm da sonda foi imersa na amostra, uma vez que o diâmetro do equipamento utilizado é de 6,4 mm.

### 4.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi empregada nas determinações das distribuições de massa molar (DMM) dos PMMA sintetizados sem os nanotubos (NTCPM) e a diversas amplitudes de ultrassom. Na técnica de GPC, uma solução de polímero passa por uma coluna recheada com um gel poroso, normalmente microesferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas. Cadeias poliméricas menores, ao passarem pela coluna, penetram nos poros e retardam sua saída, enquanto que cadeias maiores (maior massa molar) contornam as partículas e saem primeiro da coluna. O detector mede a quantidade de polímero que passa pela coluna em função do tempo, informação que, juntamente com a calibração da coluna com um padrão, permite a obtenção da distribuição de massa molar, bem como dados de massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ) (ODIAN, 1991). A curva de distribuição de massa molar, a massa molar numérica média ( $M_n$ ) e a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) foram obtidas por cromatografia de permeação em gel (GPC) ou Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC).

O equipamento utilizado foi um Viscotek GPCmax VE 2001 Módulo Solvent/Sample com detector Viscotek TDA302 Triple Detector Array (índice de refração, espalhamento de luz e um viscosímetro on-line), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Foram usadas colunas Viscogel I-Séries: I-MBLMW-3078 e I-MBLMW-3078 (Viscotek).

A determinação da distribuição de massa molar foi baseada na técnica de calibração universal (UNICAL), que utiliza poliestireno, PS400K, e padrões PS65K (PolyCAL/Viscotek). Os dados brutos foram processados com a utilização do software OmniSEC GPC/SEC Chromatography System versão 4.5.0.257.

Foram analisados os ensaios PMMA 0, PMMA 26, PMMA 38 e PMMA 50. A preparação das amostras consistiu na secagem à temperatura ambiente (capela)

por 24 h de frações das soluções após a síntese. A etapa seguinte consistiu em secagem das amostras em estufa à 80 °C com circulação de ar durante 144 h (6 dias) acompanhada de medição da massa a cada 24 h. Após secagem, foram preparadas soluções dissolvendo-se as amostras de PMMA secas em tetrahidrofurano (THF ACS, J. T. Baker<sup>®</sup>) com concentração de 1 mg/mL à temperatura ambiente e sob agitação magnética suave durante 48 h. Filtrou-se 100 µL de cada amostra e injetou-se automaticamente na coluna a uma taxa de fluxo de 1 mL/min, mantendo as colunas e o detector à temperatura de 30 °C.

Também foi analisado o PMMA de controle Plexiglas<sup>®</sup>, submetido às mesmas condições de análise, com exceção do processo de secagem. No caso do Plexiglas<sup>®</sup> a secagem foi conduzida à 80 °C durante 4 horas, segundo informações disponibilizadas pelo fabricante.

## **4.2.4 Caracterização de Filmes Poliméricos Obtidos por *Casting***

A partir das soluções dos materiais sintetizados, tal como produzidas, isto é, sem nenhuma etapa de diluição ou tratamento, foram produzidos filmes por evaporação do solvente de filmes líquidos sobre um substrato (*casting*). Utilizando-se uma pipeta de Pasteur, depositou-se 1 mL de cada solução contendo PMMA/NTCPM em folhas de alumínio passivado comercial previamente limpas com acetona P.A. (Synth<sup>®</sup>, 99,5% de pureza). Com a pipeta, espalhou-se o material sobre o substrato para auxiliar sua dispersão durante a obtenção dos filmes. A secagem dos filmes ocorreu à temperatura ambiente (capela) durante 24 h. Foram, então, descolados do substrato de alumínio.

### **4.2.4 a) Caracterização Elétrica dos Filmes de PMMA/NTCPM**

A resistividade superficial  $\rho_s$  em corrente contínua (CC) dos filmes finos referentes aos ensaios 1 a 11 obtidos por *casting*, expressa em ohms por quadrado

( $\Omega/\square$  ou  $\Omega/\text{sq}$ ), foi medida utilizando dois tipos de métodos de quatro pontas ou terminais:

i) método com sonda de quatro pontas colineares (SEMI, 2005); é feita a leitura direta da medida de  $\rho_s$  através do equipamento FPP - 2000, da *Thin Film Devices, Inc.*, com espaçamento de 1 mm entre as ponteiras, no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer.

ii) método de Van der Pauw (1959) com quatro terminais; aplicação de uma corrente ( $I$ ) e medida da tensão ( $U$ ) através do equipamento Agilent® B2912A *Series Low Noise Power Source* do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp.

No que diz respeito à leitura direta de  $\rho_s$  pelo método de quatro pontas colineares, realizada através do equipamento FPP - 2000, da *Thin Film Devices, Inc.*, deve-se salientar que a geometria das amostras tem importância fundamental. Segundo a norma técnica SEMI MF 43-0705 (2005), para amostras retangulares depositadas em substratos não condutores, tem-se:

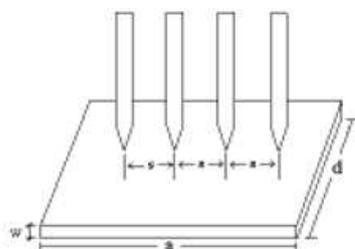
$$\rho_s = \frac{U}{I} * F_1 * F_2 \quad (6)$$

Onde  $U$  e  $I$  são, respectivamente, a tensão monitorada e a corrente aplicada no método quatro pontas. Os fatores de correção  $F_1$  e  $F_2$  dependem da geometria da amostra. Considerando-se espaçamento  $s$  entre as ponteiras e amostras de espessura  $w$ , largura finita  $d$  e comprimento finito  $a$ , como representado na Figura 26, depositadas sobre substrato não condutor, os valores de  $F_1$  e  $F_2$  são reportados por Giroto e Santos (2002) em função das razões  $\frac{w}{s}$  e  $\frac{d}{s}$ , respectivamente. Deve-se considerar também a relação  $\frac{a}{d}$  para determinar o valor de  $F_2$ .

No caso de amostras com espessura inferior a 0,4 vezes o espaçamento entre as pontas,  $F_1$  tem valor unitário (GIROTO E SANTOS, 2002). Quando a largura da amostra é muito maior que a distância das ponteiras, o valor de  $F_2$  utilizado é 4,532 (SEMI, 2005). Esses são os valores geralmente utilizados em equipamentos para correção das medidas de tensão e corrente quando sua resposta é diretamente a resistividade de superfície em  $\Omega/\text{sq}$ .

Dessa forma, para que tais fatores considerados satisfaçam a Equação (6), deve-se respeitar as limitações quanto à geometria da amostra. Portanto, filmes com largura mínima de 40 mm foram utilizados. No que diz respeito à espessura, uma vez que o espaçamento entre as ponteiras é de 1 mm, o limite superior para espessura dos filmes equivale a 0,4 mm. Além disso, os pontos a serem medidos devem estar próximos da região central do filme a fim de evitar efeitos de borda (GIROTTO E SANTOS, 2002).

**Figura 26. Exemplo de amostra retangular de comprimento finito  $a$ , largura finita  $d$  e espessura  $w$ , depositadas sobre substrato não condutor.**



Fonte: GIROTTO E SANTOS, 2002.

As espessuras ( $w$ ) dos filmes obtidos por *casting* referentes aos ensaios 1 a 11 foram avaliadas com o auxílio de um micrômetro digital Digimess (exatidão de 0,004 mm). A média amostral  $\bar{x}$  e seu desvio padrão  $s$ , calculados conforme Equações (7) e (8), também foram obtidas para a resistividade superficial e espessura do filme. Os valores assumidos pela variável  $x$  são representados por  $x_i$ , enquanto que  $n$  refere-se ao tamanho da amostra.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

A resistividade volumétrica  $\rho_v$  (Ohm.m no S.I.) foi obtida a partir multiplicação entre resistividade superficial obtida pelo método de quatro pontas e

espessura ( $w$ ) do material (BRIDGE TECH., 2016). A condutividade elétrica  $\sigma$  (S/m no S.I.), inverso da resistividade volumétrica, também foi calculada (GIROTTO E SANTOS, 2002). Esses cálculos foram feitos conforme as Equações (9) e (10) para cada medição e a média e desvio padrão foram obtidos por meio das Equações (7) e (8).

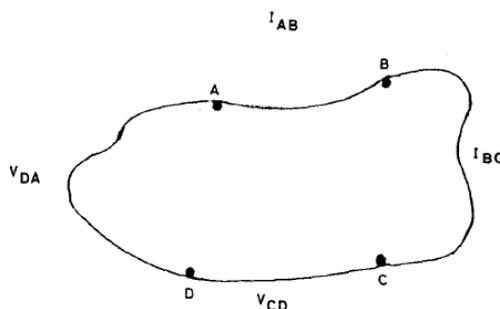
$$\rho_v = \rho_s * w \quad (9)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (10)$$

Para que a Equação (8) possa ser aplicada, ou seja, a resistividade volumétrica possa ser obtida a partir da multiplicação entre resistividade superficial e espessura, recomenda-se que a espessura não ultrapasse 10% do espaçamento das ponteiros, ou seja, 0,1 mm no caso do equipamento FPP - 2000 para medição direta de  $\rho_s$ . Porém, devido aos fatores de correção, valores de até 0,3 mm podem ser tolerados (BRIDGE TECH., 2016).

A resistividade superficial dos filmes obtidos por *casting* também foi avaliada através do método de Van der Pauw (1959), a fim de diminuir as limitações quanto à geometria da amostra. Trata-se de uma das técnicas mais efetivas e utilizadas do método de 4 pontas ou terminais para determinação de resistividade de materiais na forma de filmes finos, podendo ser aplicada inclusive para amostras com formato irregular, porém livre de buracos, como apresentado na Figura 27 (RAMADAN, GOULD e ASHOUR, 1994).

**Figura 27. Amostra de formato irregular com quatro terminais de contato em posições arbitrárias na periferia.**



Fonte: RAMADAN, GOULD e ASHOUR, 1994.

O método consiste (Figura 27) em aplicar uma corrente entre o contato A e o contato B ( $I_{AB}$ ), em amperes (A), e medir a diferença de potencial entre os contatos D e C, isto é  $U_D - U_C$  em volts (V), de maneira que pode-se definir a resistência elétrica  $R_{AB,CD}$ , em ohms ( $\Omega$ ), através da Equação (11):

$$R_{AB,CD} = \frac{U_D - U_C}{I_{AB}} \quad (11)$$

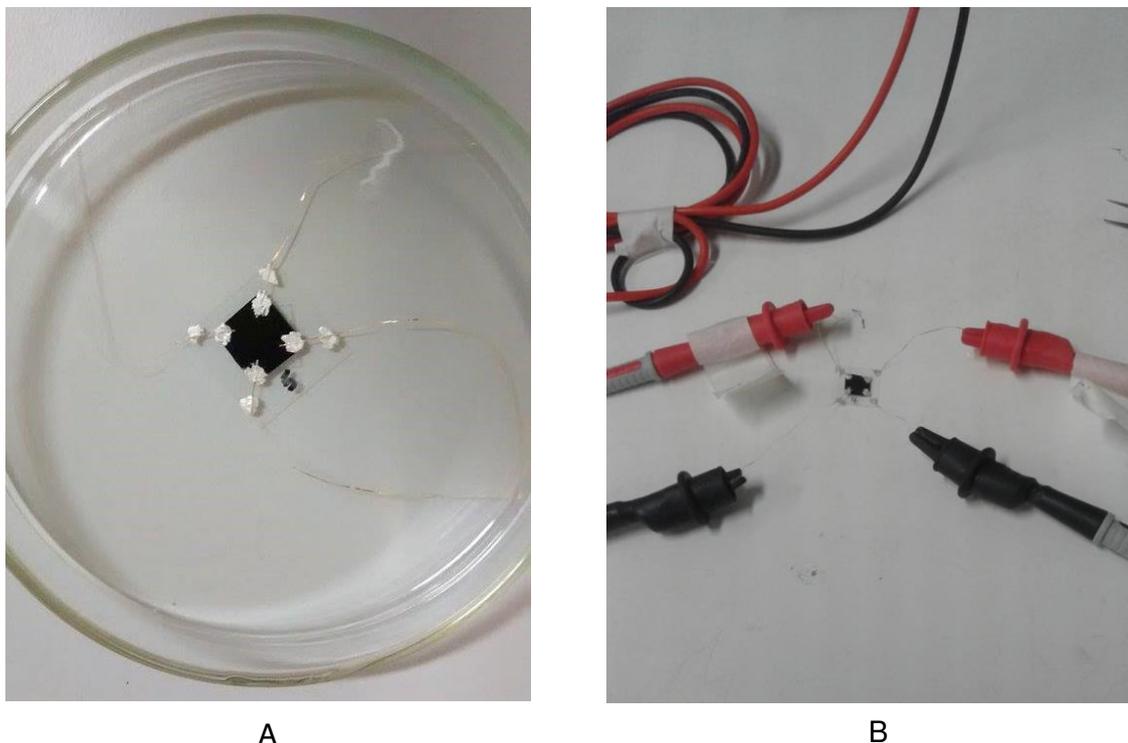
Com o objetivo de avaliar a resistência elétrica nas duas direções da amostra, ou seja, sua anisotropia, define-se, de forma análoga, a resistência elétrica  $R_{BC,DA}$  através da Equação (12):

$$R_{BC,DA} = \frac{U_A - U_D}{I_{BC}} \quad (12)$$

Para a caracterização das amostras, os filmes foram cortados em quadrados de dimensões de aproximadamente 1 x 1 cm e quatro eletrodos de fios de ouro foram conectados nos cantos da amostra, nos quais aplicou-se adesivo de tinta prata (PELCO<sup>®</sup> Conductive Silver Paint - Ted Pella, Inc.) a fim de melhorar o contato elétrico, conforme ilustrado na Figura 28.

Utilizando-se o equipamento Agilent<sup>®</sup> B2912A *Series Low Noise Power Source*, foram aplicadas correntes entre -0,001 A a 0,001 A, dividindo-se em 50 intervalos, com auxílio do software *Quick IV Measurement - Keysight B2900A Series*. Com os valores de diferença de potencial medidos, foi possível construir o gráfico Tensão vs. Corrente (**U** vs. **I**; **U** em volts e **I** em ampère) e determinar a resistência elétrica (**R**), dada pelo coeficiente angular. A equação da reta foi ajustada no *software* OriginPro 8.5, impondo sua interseção em (0,0). Foram consideradas a resistência elétrica nas duas direções, conforme as Equações (11) e (12) e Figura 27, definindo-se como  $R_1$  e  $R_2$  o maior e o menor valor de resistência obtido, respectivamente.

**Figura 28. Amostra preparada (A) para medição das propriedades elétricas pelo método de Van der Pauw (B).**



Dessa forma, a resistividade superficial é dada pela Equação (13) (VAN DER PAUW, 1959):

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f(R_1/R_2) \quad (13)$$

Onde  $f(R_1/R_2)$  é um fator que depende da relação entre  $R_1$  e  $R_2$ , calculado através da Equação (14) (VAN DER PAUW, 1959). Entretanto, os valores de  $f$  em função da relação  $R_1/R_2$  foram tabelados em Ramadan, Gould e Ashour (1994).

$$\cosh \frac{(R_1/R_2) - \ln 2}{(R_1/R_2) + f} = \frac{\exp(\ln 2/f)}{2} \quad (14)$$

As espessuras dos filmes com geometria quadrada foram medidas utilizando um micrômetro digital Digimess (exatidão de 0,004 mm). Assim, a resistividade volumétrica e condutividade elétrica foram calculadas através das Equações (9) e (10).

O efeito das variáveis estudadas (teor de NTCPM e amplitude do ultrassom), considerando-se os valores de resistividade superficial e de condutividade elétrica dos ensaios 1 a 11 como respostas, obtidos através dos dois métodos, foram avaliados com o auxílio do *software* Statistica 13, StatSoft, Inc.

As resistividades de superfície das amostras 0,5%A26, 5%A26 e 10%A26 também foram avaliadas pelo método de Van der Pauw e suas espessuras foram medidas com um micrômetro Mitutoyo Crop. Modelo ID C112B (medição:12,7- 0,001 mm). Com os resultados de condutividade elétrica dessas amostras - obtidos também pelas Equações (9) e (10) - e dos ensaios do planejamento experimental, foi construída a curva de percolação elétrica, que relaciona a condutividade do material ( $\sigma$ ) e o teor de NTCPM ( $p$ ).

Para cargas condutoras dispersas aleatoriamente em uma matriz isolante, a condutividade do compósito é geralmente descrita pela Equação (15), onde  $\sigma_0$  é a condutividade da carga - neste caso os NTCPM -,  $p$  é sua fração mássica,  $p_c$  é a concentração crítica acima da qual o material se comporta como condutor e abaixo da qual é isolante, isto é, o limiar de percolação elétrica, e  $t$  é o expoente crítico, uma constante que representa a dimensionalidade do sistema (BAUHOFER e KOVACS, 2009; SCHMIDT et al., 2007).

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (15)$$

Aplicando logaritmo na Equação (15), obtêm-se:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \times \log(p - p_c) \quad (16)$$

As constantes  $\sigma_0$ ,  $p_c$  e  $t$  da Equação (15) foram determinadas a partir da construção de um gráfico  $\log(\sigma)$  vs.  $\log(p - p_c)$ , utilizando os mesmos valores de  $\sigma$  e de  $p$  empregados na construção da curva de percolação elétrica. Os pontos foram ajustados a um modelo linear através do *software* OriginPro 8.5, sendo que o coeficiente angular do gráfico corresponde à  $t$ ; e o coeficiente linear, ao termo  $\log \sigma_0$ . Dessa maneira, essas constantes podem ser determinadas a partir das Equações (17) e (18):

$$\text{Coeficiente angular} = t \quad (17)$$

$$10^{\text{coeficiente linear}} = \sigma_0 \quad (18)$$

De maneira iterativa, estabeleceram-se valores de  $p_c$  e, então, calculou-se  $\sigma_0$  e  $t$ , até obtenção de um ajuste adequado dos pontos experimentais.

#### 4.2.4 b) Análise Termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica dos filmes de PMMA e PMMA/NTCPM obtidos por *casting* foram estudadas por análise termogravimétrica (TGA) (TURI, 1997) utilizando o equipamento STA 449 F1 da NETZSCH do Laboratório de Reciclagem, Tratamento de Resíduos e Metalurgia Extrativa (LAREX) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP).

Cerca de 5 mg de cada amostra foram aquecidos de 30 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL/min, e a variação de massa em função da temperatura foi determinada.

A primeira derivada da curva termogravimétrica (DTG) foi calculada pelo *software* OriginPro 8.5, bem como as temperaturas correspondentes à máxima taxa de variação de massa ( $T_{\max}$ ), ou seja, os picos da DTG. Com o objetivo de comparar a estabilidade térmica das amostras analisadas, os valores  $T_{\max}$  obtidos foram analisados estatisticamente como resposta dos ensaios do planejamento fatorial utilizando o *software* Statistica 13, StatSoft, Inc.

#### 4.2.4 c) Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR)

Foi realizada a caracterização estrutural dos filmes (*casting*) de PMMA e dos nanocompósitos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Utilizou-se o espectrômetro FTIR-ATR ID5 Nicolet iS5 (Thermo Scientific®) do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM), Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI USP). O acessório ATR (refletância total atenuada) é usado para se obter espectros

de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, líquido ou em solução. Foram realizadas 64 varreduras na região do infravermelho médio de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e utilizado cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

As intensidades dos picos de interesse foram determinadas através do *software* OriginPro 8.5, considerando-se como linha base a união entre dois valores de número de ondas fixos em todas as análises. No caso da banda referente à carbonila (C=O), estabeleceram-se os números de onda 1767 e 1660  $\text{cm}^{-1}$ ; para o estiramento C-O-C, 1178 e 1082  $\text{cm}^{-1}$ . A intensidade da banda para a linha base da união entre 787 e 686  $\text{cm}^{-1}$  também foi obtida. A relação entre as intensidades foi utilizada como respostas para análise estatística das variáveis estudadas no planejamento fatorial (teor de NTCPM e amplitude do ultrassom), realizada no *software* Statistica.

#### 4.2.4 d) Espectroscopia Raman

A caracterização estrutural por espectroscopia Raman dos filmes de PMMA 26 e 38, bem como dos Ensaios 1, 2 e 9 (PMMA/NTCPM) foram realizadas em um espectrofotômetro RENISHAW In Via, do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM), Instituto de Química (IQ), USP.

Foram utilizados comprimento de onda 532 nm, 1% de potência (exceto para o PMMA 38, com 5%), tempo de 10 segundos e 3 varreduras acumuladas.

As intensidades das bandas D, G e G' foram calculadas através do *software* OriginPro 8.5, bem como os valores de número de onda correspondentes. O ajuste da linha base foi realizado através do *software* EssentialFTIR v. 3.50.114.

#### 4.2.4 e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Inspect 50, com detectores elétrons secundários, retroespalhados, espectrômetro EDS de raios-X e câmara EDAX de difração de elétrons retroespalhados EBSD - TEAM, do

Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (labmicro), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP.

Através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) buscou-se identificar os elementos químicos presentes nos filmes referentes ao PMMA 26 e aos Ensaio 2 e 9. Utilizou-se tensão de aceleração de 15 kV e fita condutora de dupla-face como suporte para as amostras.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para obtenção de imagens da superfície dos filmes e da sua fratura, realizada à temperatura ambiente. Utilizaram-se tensão de aceleração de 5 e 10 kV, identificada nas micrografias, e detector ETD, além de alto vácuo ( $9.10^{-4}$  Pa). As amostras foram metalizadas com ouro em atmosfera de argônio.

#### 4.2.4 f) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O filme de PMMA/NTCPM (Ensaio 8) foi submetido a cortes ultrafinos no Laboratório de Ultramicrotomia, UFRN, utilizando o equipamento Cryo-ultramicrotomo RMC, modelo Power Tome X e faca de diamante Diatome Cryo 35°. As condições de corte foram: temperaturas da amostra e da faca de -80°C e -60°C, respectivamente; espessura de 25 nm e velocidade entre 0,2 e 0,7 mm/s.

As imagens foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão LIBRA<sup>®</sup> 120, Zeiss, com tensão de aceleração de 80 kV localizado no Instituto de Química, Unicamp.

#### 4.2.5 Obtenção de Filmes Poliméricos Através de Deposição por *Spray*

A partir das soluções contendo PMMA/NTCPM em clorofórmio, obtidas após as sínteses, foram depositados filmes em substratos de PMMA utilizando um aerógrafo ARPRES Alfa 3 (bico de 0,3 mm), no Centro de Tecnologia da Informação CTI Renato Archer (Campinas -SP).

O substrato foi preso a uma chapa de aquecimento inclinada de modo a formar um ângulo de 90° com o bico do aerógrafo. Este também foi fixado para garantir a mesma distância em relação ao substrato.

Foram realizadas aspersões das soluções como testes preliminares para conhecimento do método e avaliação das variáveis que devem ser otimizadas para obtenção dos filmes.

Foi necessário adequar a viscosidade da solução a ser aspergida. A aspersão foi possível apenas com diluição mínima de 1 mL da solução obtida após a síntese - contendo 3 partes de solvente e 1 de polímero aproximadamente - em 20 mL de clorofórmio. No caso de soluções mais viscosas o aerógrafo fica obstruído rapidamente. Essa diluição foi realizada inicialmente para a solução correspondente ao ensaio 1, a fim de avaliar a melhor metodologia a ser utilizada.

Outras variáveis passíveis de otimização são o fluxo de N<sub>2</sub>, o tempo de aspersão, a distância entre aerógrafo e substrato no qual será depositada a amostra e a temperatura da chapa na qual está preso o substrato (FALCO et al., 2014). O tempo de aspersão influencia na espessura do filme e, portanto, na transparência deste. Já o aquecimento da chapa visa auxiliar na evaporação do solvente durante a formação do filme, evitando que a superfície fique respingada.

Os efeitos dessas variáveis na morfologia dos filmes obtidos podem ser avaliados com o auxílio de um planejamento experimental fatorial em etapas futuras. Entretanto, previamente, mediu-se a resistividade de superfície de dos filmes através do equipamento FPP - 2000, da *Thin Film Devices, Inc.*, no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, a fim de verificar se o método resultava em filmes condutores.

Além disso, testou-se o uso de uma vidraria especial para aspersão (Figura 29). Uma alíquota de 1 mL da solução correspondente ao ensaio 2 foi diluída em 20 mL de clorofórmio, aspergida em substrato de vidro. A amostra foi levada a uma mufla, aquecida com taxa de 30 °C/min até 400 °C e mantida a essa temperatura por 20 minutos com o objetivo promover a combustão completa do PMMA, restando apenas os NTCPM. Foram realizadas análises de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) utilizando um espectrofotômetro Carry 50 Conc, do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM), Departamento de

Engenharia de Metalurgia e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP), a fim de avaliar a transmitância obtida.

**Figura 29. Vidraria utilizada para aspersão da solução de PMMA/NTCPM diluída em clorofórmio.**



## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Síntese dos Nanocompósitos Poliméricos

Durante a aplicação de energia ultrassônica (seção 4.2.2 a), a rápida vibração da ponteira da sonda de ultrassom causa cavitação no líquido, devido à formação e colapso violento de milhares de bolhas microscópicas. Além disso, as condições pontuais extremas, advindas da grande liberação de energia no meio com o colapso das microbolhas, podem provocar reações sonoquímicas de decomposição de moléculas de iniciador, monômero, oligômeros e até mesmo do solvente, originando radicais livres e iniciando a polimerização durante a etapa de aplicação de energia ultrassônica (BHANVASE et al., 2012; ODIAN, 1991).

O processamento ultrassônico intenso pode causar elevação da temperatura, especialmente para pequenos volumes, reduzindo a cavitação. Uma forma de minimizar a elevação da temperatura, bem como de preservar o equipamento, é a aplicação da energia ultrassônica na forma de pulsos e não

continuamente. Dessa forma, o tempo de sonicação ativa corresponde ao tempo em que energia ultrassônica foi de fato aplicada à amostra. Optou-se pelo modo de operação em pulsos de 1 segundo, isto é, 1 segundo ligado e 1 segundo desligado. Neste caso, um tempo de sonicação ativa de 5 minutos, por exemplo, corresponde a 10 minutos de processamento.

Para cada ensaio realizado, a potência entregue ao conversor em um determinado pulso e a energia acumulada, ao final do processo de ultrassom, foram monitoradas, registrando-se o valor exibido no visor do equipamento a cada 5 minutos de sonicação ativa. Esses valores estão apresentados na Tabela 11 para os ensaios PMMA 21, 26, 38, 50 e 55, bem como para os ensaios 1 a 11 do planejamento experimental e os ensaios contendo 0,5, 5 e 10% de teor de NTCPM.

**Tabela 11. Potência e energia do ultrassom a cada 5 minutos de sonicação ativa referentes aos ensaios sem NTC, ensaios 1 a 11 e ensaios contendo 0,5, 5 e 10% de teor de NTCPM.**

Amostra	Potência instantânea (W)					Energia acumulada (J)				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 Min
PMMA 21	19	19	19	19	19	4.386	8.900	13.455	18.114	22.365
PMMA 26	19	17	15	17	17	4.610	8.924	12.076	17.087	20.977
PMMA 38	18	19	17	17	17	4.863	9.382	13.853	18.178	22.271
PMMA 50	25	22	22	24	24	5.880	11.417	16.920	22.533	28.216
PMMA 55	24	24	24	28	24	6.503	12.670	18.968	25.295	31.617
1	19	19	18	18	17	4.690	9.303	14.005	18.655	23.283
2	17	15	15	17	15	4.356	8.418	12.398	16.495	20.168
3	25	25	25	24	24	6.179	12.165	18.175	24.266	30.424
4	28	25	26	31	28	6.402	10.821	19.265	26.197	33.723
5	19	21	21	19	19	5.105	10.050	14.914	19.753	24.594
6	21	22	22	21	21	5.394	10.525	15.677	20.832	26.031
7	22	24	22	22	21	5.341	10.736	16.208	21.669	27.156
8	21	25	19	19	19	5.091	10.623	15.000	18.766	22.415
9	24	25	25	24	19	5.540	11.700	17.101	22.922	28.539
10	17	12	14	14	14	3.521	6.832	10.078	13.256	16.317
11	22	22	22	22	22	5.808	11.108	16.389	21.693	26.990
0,5%A26	17	17	15	15	15	4.013	7.716	11.446	15.209	19.020
5%A26	17	19	19	17	17	4.159	7.400	11.708	16.219	20.516
10%A26	15	17	17	21	19	4.144	7.734	15.541	15.222	19.342

Na Tabela 12, estão organizados os resultados de energia acumulada no tempo ativo de 25 minutos dos ensaios 1 a 11, que foram avaliados estatisticamente conforme o delineamento composto central rotacional (DCCR) proposto.

**Tabela 12. Resultados de energia acumulada no estudo do teor de NTCPM e amplitude do ultrassom.**

Ensaio	Codificados		Reais		Energia Final (J)
	Teor de NTCPM	Amplitude	Teor de NTCPM (%)	Amplitude (%)	
1	-1	-1	1	26	23.283
2	1	-1	2	26	20.168
3	-1	1	1	50	30.424
4	1	1	2	50	33.723
5	0	0	1,5	38	24.594
6	0	0	1,5	38	26.031
7	0	0	1,5	38	27.156
8	-1,41	0	0,8	38	22.415
9	1,41	0	2,2	38	28.539
10	0	-1,41	1,5	21	16.317
11	0	1,41	1,5	55	26.990

Na Tabela 13 estão apresentados os coeficientes de regressão obtidos para o modelo de regressão a partir da matriz codificada. Os termos lineares e quadráticos estão associados à letra L e Q, respectivamente. Em função da variabilidade inerente aos processos nanotecnológicos, considerou-se 90% de confiança, ou seja, nível de significância de 10% ( $\alpha = 0,1$ ). Dessa forma, são significativos os parâmetros com p-valor menores que 10% ( $p < 0,1$ ) (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003; COSTA NETO, 1977; RODRIGUES e IEMMA, 2014).

Considerando-se a distribuição "t" de Student, o valor correspondente a 10% de significância e 5 graus de liberdade, isto é,  $t_{Tab} = t_{(5;10\%/2)} = \pm 2,02$  (tabelado) pode ser comparado com os valores de "t" calculados ( $t_{Calc}$ ) apresentados na Tabela 13. São significativos os parâmetros que possuem  $t_{Calc} > t_{Tab}$  ou  $t_{Calc} < -t_{Tab}$ . Os 5 graus

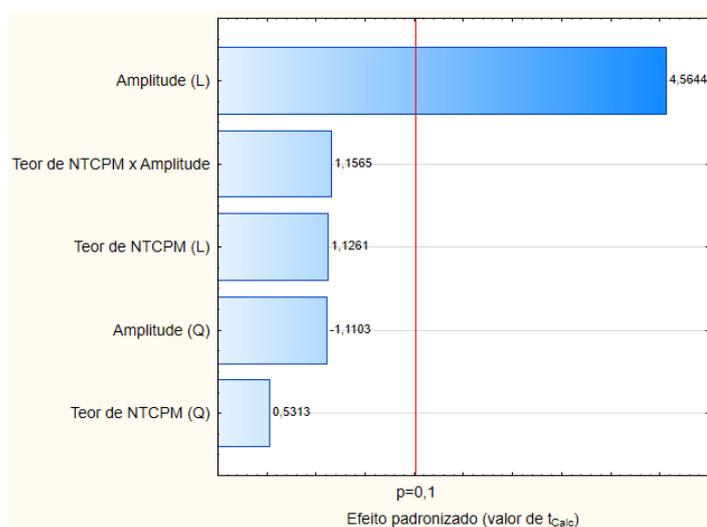
de liberdade são obtidos ao subtrair o número de parâmetros do número de ensaios (11 ensaios - 6 parâmetros = 5) (RODRIGUES e IEMMA, 2014).

**Tabela 13. Coeficientes de regressão para a resposta energia.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	25.913,72	1.600,93	16,19	< 0,0001	22.687,78	29.139,66
Teor de NTCPM (L)	11.05,64	981,84	1,13	0,3113	-872,80	3.084,09
Teor de NTCPM (Q)	622,41	1.171,59	0,53	0,6180	-1.738,40	2.983,21
Amplitude (L)	4.481,45	981,84	4,56	0,0060	2.503,00	6459,90
Amplitude (Q)	-1.300,79	1.171,59	-1,11	0,3174	-3661,59	1.060,01
Teor de NTCPM x Amplitude	1.603,50	1.386,46	1,16	0,2997	-1.190,28	4.397,28

No que diz respeito às estimativas por intervalo, são significativos os parâmetros que não contêm o valor de zero entre os limites inferior e superior do intervalo. Portanto, os termos linear e quadrático do "Teor de NTCPM", quadrático da "Amplitude" e de interação entre as variáveis ("Teor de NTCPM x Amplitude") não foram significativos para a resposta energia, na faixa estudada. Isso pode ser observado também na Figura 30, que ilustra o Diagrama de Pareto.

**Figura 30. Diagrama de Pareto.**



O modelo linear reparametrizado para energia (J), ou seja, com coeficientes recalculados, desconsiderando-se os parâmetros não significativos e incorporando-os aos resíduos, é mostrado na Equação (19).

$$\text{Energia} = 25421,82 + 4481,45 \times \text{Amplitude} \quad (19)$$

A análise dos resíduos é fundamental para avaliar a qualidade do ajuste de um modelo. Dessa maneira, a fim de avaliar numericamente o ajuste obtido, foi realizada a análise de variância ou ANOVA (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003; RODRIGUES e IEMMA, 2014). Os parâmetros não significativos foram incorporados aos resíduos para o cálculo da ANOVA (RODRIGUES e IEMMA, 2014), apresentada na Tabela 14.

**Tabela 14. Análise de variância para o modelo ajustado.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	160.189.065,1	1	160.189.065,1	19,46
Resíduos	74.097.984,6	9	8.233.109,4	
Falta de Ajuste	70.799.838,6	7	10.114.262,7	6,13
Erro Puro	3.298.146,0	2	1.649.073,0	
Total	234.287.049,6	10		

% Variação explicada ( $R^2$ ) = 68,37%;  $F_{1;9;0,1}=3,36$ ;  $F_{7;2;0,1}= 9,35$

A relação entre os quadrados médios da regressão e resíduo ( $F_{\text{calc}} = 19,46$ ) é superior ao valor tabelado ( $F_{\text{tab}} = F_{1;9;0,1} = 3,36$ ), o que indica uma regressão significativa, com 90% de confiança.

A porcentagem obtida de variação explicada pelo modelo ( $R^2$ ), isto é, a razão entre soma quadrática devida à regressão e a soma quadrática total, indica que 68,37% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, restando 31,63% para os resíduos. Ainda que a variação explicada ser relativamente baixa, sugerindo uma tendência de falta de ajuste, o teste entre os quadrados médios da falta de ajuste e do erro puro ( $F_{\text{calc}} = 6,13$ ) não é estatisticamente significativo ( $F_{\text{tab}} = F_{7;2;0,1} = 9,35$  e  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ), logo não sugere falta de ajuste.

Porém, deve-se comparar, ainda, os desvios entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo, a fim de avaliar a qualidade da regressão obtida. Esses valores são apresentados na Tabela 15 e foram calculados através das Equações (4) e (5).

Através da Tabela 15, nota-se que alguns pontos não se ajustam satisfatoriamente ao modelo proposto, com erros relativos próximos a 20% (ensaios 10 e 11), o que pode ter ocasionado um  $R^2$  baixo. Mesmo assim, de maneira geral o modelo apresenta boa concordância e existe uma tendência de aumento da energia aplicada com a amplitude preestabelecida.

**Tabela 15. Comparação entre valores de energia experimentais e previstos pelo modelo, e respectivos desvios.**

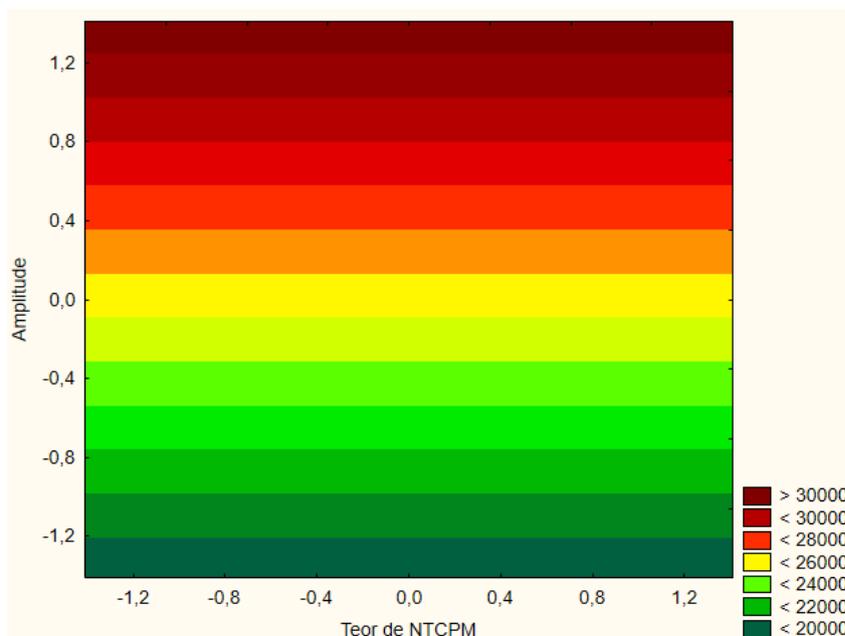
Ensaio	Teor de NTCPM	Amplitude	Energia experimental (J)	Energia prevista (J)	Desvio	Erro relativo
1	-1	-1	23.283	20.940	2.343	10,1%
2	1	-1	20.168	20.940	-772	-3,8%
3	-1	1	30.424	29.903	521	1,7%
4	1	1	33.723	29.903	3.820	11,3%
5	0	0	24.594	25.422	-828	-3,4%
6	0	0	26.031,0	25.422	609	2,3%
7	0	0	27.156,0	25.422	1.734	6,4%
8	-1,41	0	22.415,0	25.422	-3.007	-13,4%
9	1,41	0	28.539,0	25.422	3.117	10,9%
10	0	-1,41	16.317,0	19.103	-2.786	-17,1%
11	0	1,41	26.990,0	31.741	-4.751	-17,6%

Além disso, de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2003), nenhum modelo pode reproduzir a soma quadrática do erro puro, o valor máximo explicável é relativo à diferença entre a soma quadrática total e da falta de ajuste. Nesse caso, a máxima variação explicável corresponde a 98,59%.

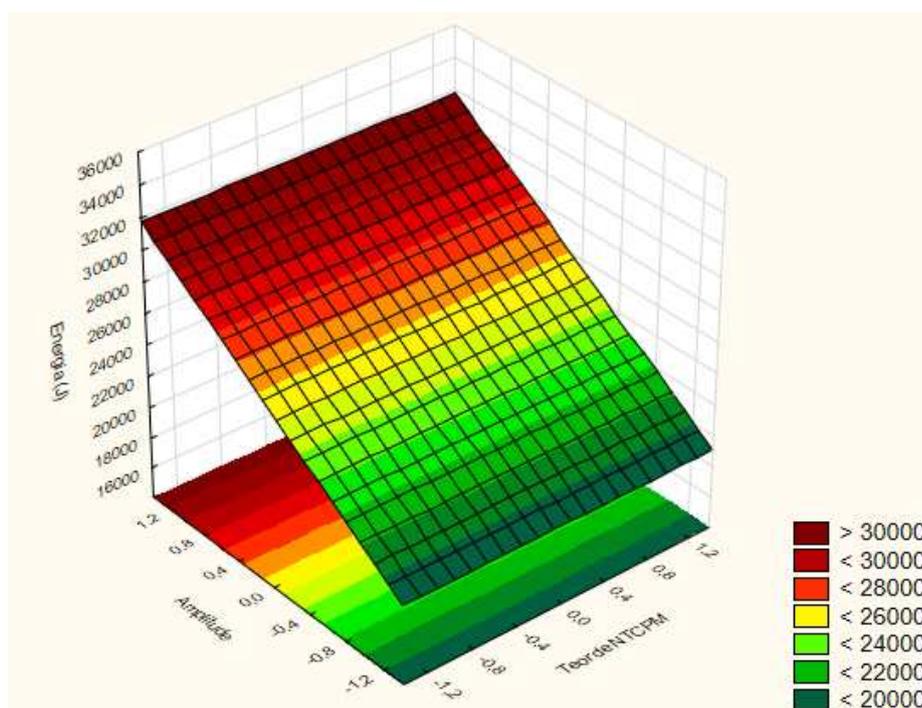
As curvas de contorno e superfícies de resposta para a energia em função do teor de NTCPM e da amplitude do ultrassom (valores codificados) na

região estudada estão apresentados na Figura 31 e Figura 32, obtidas do *software* Statística 13, StatSoft, Inc.

**Figura 31. Diagrama de contorno para a energia (J) em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM.**



**Figura 32. Superfície de resposta para energia em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM.**



Na região de contorno estudada, pode-se considerar que apenas a amplitude selecionada terá efeito na energia aplicada pelo ultrassom. Conforme esperado, quanto maior a amplitude estabelecida, maior a quantidade de energia necessária para manter a vibração da ponteira do ultrassom constante no valor de amplitude selecionado. Por outro lado, embora houvesse uma hipótese inicial de que um aumento do teor de NTCPM pudesse oferecer uma resistência adicional à vibração da ponteira do ultrassom, ocasionando um aumento da energia necessária para manter a amplitude estabelecida constante, observou-se que para a faixa de teor de NTC avaliada, essa variável não foi significativa. Isso ocorreu provavelmente em função do baixo teor de NTCPM utilizado e sua pequena variação dentro da região de estudo estabelecida (entre 0,8 e 2,2%).

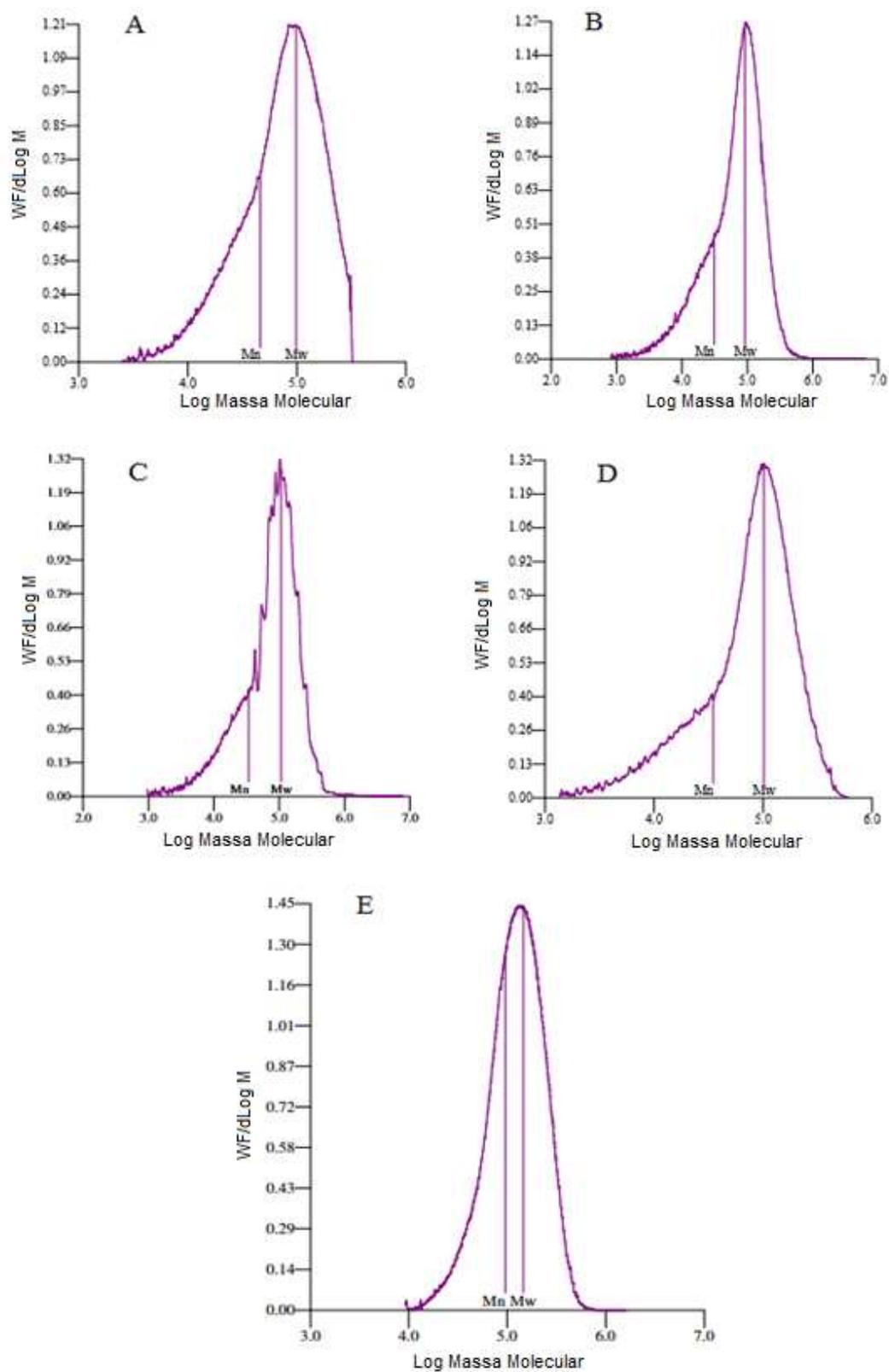
### 4.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os valores da massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e da dispersidade ( $M_w/M_n$ ) são mostrados na Tabela 16, enquanto os gráficos de distribuição da massa molar (DMM) obtidos estão apresentados na Figura 33. Os gráficos relacionam fração em massa ( $WF/d\text{Log}M$ ) e logaritmo da massa molar ( $\text{Log}M$ ).

**Tabela 16. Massas molares e dispersidades das amostras de PMMA sem NTCPM.**

Amostra	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w / M_n$
Plexiglas®	95.563	145.561	1,52
PMMA 0	46.305	99.024	2,14
PMMA 26	31.058	92.301	2,97
PMMA 38	34.276	107.431	3,13
PMMA 50	35.017	102.071	2,92

Figura 33. Distribuições de Massa Molar das amostras de PMMA 0 (A), PMMA 26 (B), PMMA 38 (C), PMMA 50 (D) e controle Plexiglas® (E).



A distribuição de massa molar do PMMA comercial Plexiglas<sup>®</sup> foi obtida para controle da análise, porém é infactível compará-la com os resultados das amostras sintetizadas neste trabalho, uma vez que as condições de síntese do polímero comercial são desconhecidas. Além disso, segundo informações fornecidas pela Arkema e obtidas na literatura, a polimerização é radicalar, em massa (SOLENE, 2001), usando peróxido orgânico como iniciador, ou seja, a técnica e o iniciador utilizados são diferentes dos empregados neste trabalho.

Entre as variáveis de síntese que são desconhecidas, pode-se citar a concentração de iniciador utilizada e temperatura do meio reacional, que têm grande efeito na massa molar do polímero obtido e sua distribuição. O aumento da temperatura, assim como o aumento da concentração de iniciador, provoca um aumento da concentração de radicais com conseqüente diminuição da massa molar do polímero (FERNANDES e LONA, 2004; HASANZADEH, BARIKANI e MAHDAVIAN, 2016; LINAN et al. 2015; ODIAN, 1991). Além disso, com a elevação da temperatura, a taxa de terminação por desproporcionamento aumenta em relação à taxa de terminação por combinação, o que pode contribuir para a variação da massa molar polimérica.

Outro fator que pode ter contribuído para redução da massa molar dos polímeros sintetizados neste trabalho é a presença de oxigênio no meio reacional. Ainda que se tenha borbulhado gás nitrogênio a fim de promover atmosfera inerte, o procedimento pode não ter sido suficiente para garantir que todo o oxigênio fosse de fato removido da solução. Contribuindo, assim, para que o PMMA sintetizado apresente menor massa molar que o comercial. O oxigênio reage com os centros ativos das cadeias poliméricas, formando uma espécie relativamente estável (ODIAN, 1991).

Observa-se também uma maior dispersidade dos polímeros sintetizados em relação ao comercial, o que pode estar relacionado à temperatura não homogênea ao longo do volume reacional, isto é, formação de um perfil de temperatura.

Nas distribuições de massa molar das amostras PMMA 0, 26, 38 e 50, nota-se um alongamento da curva à esquerda, o que sugere presença de oligômeros, sendo que esse ombro é menos acentuado para o PMMA 0 do que para as demais. Esse efeito também pode ser constatado na Tabela 16, na qual pode-se

observar a diminuição do valor de  $M_n$  nas amostras PMMA 26, 38 e 50 em relação ao PMMA 0, indicando que o ultrassom pode ter contribuído para aumentar o número de moléculas pequenas.

A aplicação de energia ultrassônica, gera condições pontuais extremas de pressão e temperatura devido aos efeitos da cavitação (BHANVASE et al., 1012; ODIAN, 1991), originando radicais livres pela decomposição de moléculas iniciador, monômero e solvente. Esses radicais livres podem iniciar a polimerização de monômeros vinílicos, como o metacrilato de metila (MMA) (BHANVASE et al., 2012; HASANZADEH, BARIKANI E MAHDAVIAN, 2016; KRUUS e PATRABOY, 1985; PRICE, NORRIS e WEST, 1992; PRICE e SMITH, 1994). Assim, no presente estudo, espera-se que a polimerização já tenha início ainda na etapa de aplicação de energia ultrassônica, antes de alcançar temperatura a 60 °C em estufa.

Por outro lado, embora a aplicação de energia ultrassônica favoreça a etapa de iniciação e promova um aumento da taxa de decomposição do iniciador, da taxa de polimerização e de conversão do monômero (BHANVASE et al., 2012; HASANZADEH, BARIKANI E MAHDAVIAN, 2016; MARIMUTHU e MURUGESAN, 2016; PRICE, WEST e SMITH, 1992), reações concorrentes de degradação também podem ocorrer, levando à formação de oligômeros. Durante a polimerização assistida por ultrassom, um polímero de alta massa molar é formado inicialmente e, após certo tempo de sonicação,  $M_n$  começa a cair exponencialmente até um valor limite de maneira semelhante a um processo de degradação por ultrassom (PRICE, NORRIS e WEST, 1992). Dessa forma, a cisão de cadeias maiores, pode ter levado à formação de moléculas pequenas, contribuindo para diminuição de  $M_n$ .

A degradação também é mais eficiente em soluções diluídas. Isso pois o aumento da viscosidade da solução restringe o movimento das moléculas de solvente e diminui a cavitação, diminuindo a formação de radicais (PRICE, 1996). Durante a aplicação da energia ultrassônica, realizada nos primeiros 50 minutos apenas (25 minutos de sonicação ativa), a solução se encontrava bastante diluída (3 mL de solvente para 1 g de monômero). Dessa forma, os efeitos da cavitação podem ter sido intensificados e ter contribuído para a cisão de cadeias.

No que diz respeito à temperatura do meio reacional, se, por um lado, durante a polimerização radicalar, sem considerar o efeito do ultrassom, espera-se que menos radicais sejam formados a baixas temperaturas, resultando em

polímeros de maior massa molar; por outro, na presença de ultrassom, há evidências que menores temperaturas podem favorecer a degradação das cadeias poliméricas pelo fenômeno da cavitação, reduzindo a massa molar do polímero formado (PRICE, 1992; SUSLICK e PRICE, 1999).

Assim, conforme apresentado no Capítulo 2, a degradação se procede mais rapidamente também a baixas temperaturas e em solventes com baixa volatilidade, conduzindo a menores massas molares. Embora o solvente utilizado neste estudo seja bastante volátil - a temperatura de ebulição do clorofórmio a pressão de 1 atm é 61,3 °C (PERRY, GREEN e MALONEY, 1997) -, a energia ultrassônica foi aplicada previamente à etapa de aquecimento em estufa, à temperatura ambiente, sem nenhuma fonte de calor associada, salvo aquecimento decorrente do efeito do próprio ultrassom. A temperatura do sistema não foi monitorada durante todo o tempo de síntese, mas supõe-se que não tenha ultrapassado 35 °C no frasco, com base na medição feita com um termopar (no frasco) antes da amostra ser conduzida à estufa.

A aplicação de energia ultrassônica aumenta a dissociação do iniciador em radicais livres (BHANVASE et al., 2012; HASANZADEH, BARIKANI E MAHDAVIAN, 2016). Além do iniciador, outras moléculas presentes podem se decompor, como solvente e monômero. Com o aumento da concentração de radicais associado ao fato de o seu transporte ser facilitado pela agitação do meio, das ondas de choque e cavitação, a probabilidade de ocorrência de reações de terminação também aumenta. Assim, o resultado poderá ser um maior número de cadeias, porém de tamanhos menores. As condições de locais de temperaturas extremas também podem facilitar liberação do átomo de hidrogênio, favorecendo a terminação por desproporcionamento ao invés de por combinação das cadeias e contribuindo para obtenção de polímeros de menores massas molares.

Hasanzadeh, Barikani e Mahdavian (2016) estudaram a síntese de poli (metacrilato de metila-co- acrilato de butila) em emulsão assistida por ultrassom com iniciador persulfato de sódio. Comparando os casos sem e com aplicação de energia ultrassônica obtidos pelo citado grupo, para a máxima quantidade de iniciador utilizada, os autores observaram uma diminuição de  $M_n$ , porém houve um aumento sutil de  $M_w$ , com conseqüente aumento da dispersidade.

Na Tabela 16 pode-se observar efeito semelhante aos obtidos por Hasanzadeh, Barikani e Mahdavian (2016), uma vez que há diminuição de  $M_n$  nas amostras sintetizadas na presença de ultrassom (PMMA 26, 38 e 50) em relação ao PMMA 0, enquanto  $M_w$  não sofre alterações significativas, contribuindo para um aumento da dispersidade.

Nos estudos de Price (1996), entretanto, a degradação de espécies de alta massa molar torna a DMM de um polialcano em solução de tolueno mais estreita com o aumento da energia ultrassônica, diminuindo a dispersidade. Embora ele tenha observado um deslocamento da curva para a esquerda, como também foi constatado neste estudo, a dispersidade diminui, pois as moléculas grandes são quebradas, afetando também  $M_w$ . Nesse sentido, os resultados obtidos nesse estudo e apresentados na Tabela 16 e Figura 33, parecem concordar mais com o obtido por Hasanzadeh, Barikani e Mahdavian (2016).

Portanto, a formação de oligômeros pode estar associada ao aumento do número de radicais e sua distribuição no meio pelo efeito do ultrassom, favorecendo reações de terminação. Além, também, da contribuição de reações de degradação de cadeias de massa molar elevada, resultando em moléculas menores e em uma diminuição de  $M_n$ . Na Tabela 16, pode-se observar, ainda, que não há uma tendência relacionando a diminuição de  $M_n$  ao aumento da amplitude - e, conseqüentemente, ao aumento da energia aplicada.

Uma forma pertinente de contrabalancear o efeito do aumento da concentração de radicais ocasionado pela energia do ultrassom, poderia ser através da diminuição da quantidade de iniciador adicionado, com auxílio de um planejamento experimental. Conforme observado por Hasanzadeh, Barikani e Mahdavian (2016), após certa redução da quantidade de iniciador utilizado,  $M_n$  e  $M_w$  passam a aumentar e dispersidade diminui.

Embora a determinação das massas molares neste trabalho, bem como sua distribuição tenham sido feitas apenas para as amostras sem NTCPM, espera-se que, no caso dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM, ocorra um aumento da massa molar média ponderada ( $M_w$ ) com o aumento do teor de NTCPM devido a participação dos NTCPM na reação de polimerização e consumo de AIBN (JIA et al., 1999). Analisando amostras de PMMA/NTCPM preparadas por polimerização *in situ* em massa, Park e colaboradores (2003) observaram massas molares numéricas

( $M_n$ ) de 50.000, 72.000, 60.000 e 62.000 g/mol para teores de NTCPM de 0%, 0,001%, 0,01% e 0,1% em massa respectivamente. Nessa mesma sequência de teores de NTCPM em massa, os valores encontrados de  $M_w$  foram: 300.000, 330.000, 370.000 e 410.000 g/mol.

### 4.3.3 Caracterização dos Filmes Poliméricos Obtidos por *Casting*

Os filmes poliméricos obtidos por *casting* foram caracterizados quanto às suas propriedades elétricas, térmicas, estruturais e morfológicas, conforme descrito na seção 4.2.4.

#### 4.3.3 a) Caracterização Elétrica dos Filmes de PMMA/NTCPM Obtidos por *Casting*

i) *Método de quatro pontas colineares (SEMI, 2005) com equipamento FPP - 2000*

Foram produzidos filmes de nanocompósitos de PMMA/NTCPM por *casting* conforme descrito na metodologia. Na Tabela 17 são apresentadas as resistividades de superfície ( $\rho_s$ ) dos filmes medidas com leitura direta no instrumento FPP - 2000, da *Thin Film Devices, Inc.*, bem como as medidas de espessura. As médias e desvio padrão das resistividades de superfície estão na Tabela 17. Ao medir a espessura dos filmes de PMMA/NTCPM em vários pontos, observou-se que essas não se encontravam uniformes. Dessa forma, quando possível, optou-se por realizar as medições de resistividade superficial nas regiões dos filmes próximas a 100  $\mu\text{m}$ , visando atender as especificações do método e da Equação (9).

Na Tabela 18 são apresentados os valores de resistividade volumétrica e de condutividade obtidos para cada medição, segundo as Equações (9) e (10), bem como seus valores médios e desvios padrões correspondentes, conforme Equações (7) e (8).

**Tabela 17. Medições da resistividade superficial obtidas diretamente através do método de quatro pontas colineares (equipamento FPP - 2000) e espessura dos filmes de PMMA/NTCPM (*casting*).**

Ensaio	Medição	Resistividade superficial ( $\Omega/\text{sq}$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
1	1	6575	93
	2	8842	96
	3	8540	97
	4	7377	110
	5	7708	95
2	1	707	107
	2	991	109
	3	718	109
	4	809	110
	5	590	107
3	1	3313	107
	2	4474	91
	3	3980	103
	4	4536	110
	5	6712	093
4	1	1070	110
	2	1866	109
	3	1309	105
	4	1342	101
	5	5188	108
5	1	2083	90
	2	1914	107
	3	2047	96
	4	2079	107
	5	2555	94
6	1	2708	99
	2	2428	101
	3	2579	95
	4	3042	100
	5	2497	98

Tabela 17 (Continuação). Medições da resistividade superficial obtidas diretamente através do método de quatro pontas colineares (equipamento FPP - 2000) e espessura dos filmes de PMMA/NTCPM (*casting*).

7	1	3090	100
	2	2194	92
	3	2582	97
	4	3000	104
	5	2767	104
8	1	7207	105
	2	9756	105
	3	10470	110
	4	8343	73
	5	7689	33
9	1	1216	114
	2	1360	114
	3	714	118
	4	1013	118
	5	876	114
10	1	1974	145
	2	1368	149
	3	1180	145
	4	1045	149
	5	1392	162
11	1	1602	155
	2	1915	158
	3	1686	124
	4	1417	161
	5	1544	138

Os valores da quinta medição dos ensaios 2, 3 e 4 foram descartados para o cálculo da média, pois foram considerados *outliers*, devido à dificuldade de medição da resistividade superficial exatamente no ponto onde a espessura foi medida. Dessa forma, considerando-se a não uniformidade da espessura dos filmes, se há um pequeno desvio na posição das ponteiros (4 eletrodos em ponta, alinhados

e separados de 1 mm), a medida é realizada em uma região de espessura superior ao limite aceito pelo método. Isto, provavelmente, pode explicar os resultados incoerentes nessas medidas. Quando a espessura é maior, há um fator de correção por norma que deve ser considerado nos cálculos e os valores indicados pelo equipamento precisam ser modificados.

**Tabela 18. Valores médios e desvio padrão da resistividade superficial medida pelo método de quatro pontas colineares, espessura, resistividade volumétrica e condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM obtidos por *casting*.**

Ensaio	Resistividade Superficial (k $\Omega$ /sq)	Espessura ( $\mu$ m)	Resistividade Volumétrica ( $\Omega$ .m)	Condutividade Elétrica (S/m)
1	7,8 $\pm$ 0,9	98 $\pm$ 7	0,77 $\pm$ 0,09	1,3 $\pm$ 0,2
2	0,8 $\pm$ 0,1	109 $\pm$ 1	0,09 $\pm$ 0,01	12 $\pm$ 2
3	4,1 $\pm$ 0,6	103 $\pm$ 8	0,42 $\pm$ 0,06	2,4 $\pm$ 0,3
4	1,4 $\pm$ 0,3	106 $\pm$ 4	0,15 $\pm$ 0,04	7 $\pm$ 2
5	2,1 $\pm$ 0,2	99 $\pm$ 8	0,21 $\pm$ 0,02	4,8 $\pm$ 0,5
6	2,7 $\pm$ 0,2	99 $\pm$ 2	0,26 $\pm$ 0,03	3,9 $\pm$ 0,4
7	2,7 $\pm$ 0,4	99 $\pm$ 5	0,27 $\pm$ 0,05	3,8 $\pm$ 0,7
8	9 $\pm$ 1	85 $\pm$ 33	0,8 $\pm$ 0,4	2 $\pm$ 1
9	1,0 $\pm$ 0,3	116 $\pm$ 2	0,12 $\pm$ 0,03	9 $\pm$ 2
10	1,4 $\pm$ 0,4	150 $\pm$ 7	0,21 $\pm$ 0,05	5 $\pm$ 1
11	1,6 $\pm$ 0,2	147 $\pm$ 16	0,24 $\pm$ 0,04	4,2 $\pm$ 0,6

*i-a) Análise estatística para a resistividade superficial ( $\rho_s$ )*

Os coeficientes para a resposta resistividade superficial média, considerando-se o planejamento experimental fatorial previamente descrito, foram calculados e estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19. Coeficientes de regressão para a resistividade superficial média obtida através do método de quatro pontas colineares.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	2,50	0,37	6,68	0,0011	1,75	3,26
Teor de NTCPM (L)	-2,57	0,23	-11,16	0,0001	-3,03	-2,10
Teor de NTCPM (Q)	1,32	0,27	4,63	0,0057	0,72	1,82
Amplitude (L)	-0,35	0,23	-1,53	0,1871	-0,81	0,11
Amplitude (Q)	-0,43	0,27	-1,51	0,1904	-0,97	0,14
Teor de NTCPM x Amplitude	1,08	0,32	3,33	0,0208	0,43	1,74

A análise da Tabela 19, realizada de maneira análoga à análise da resposta "Energia do Ultrassom" ( seção 4.3.1), permite concluir que os parâmetros linear (L) e quadrático (Q) referentes à amplitude do ultrassom não foram significativos, com 90% de confiança. Dessa forma, o modelo para a Resistividade Superficial ( $\rho_s$ ) reparametrizado, ou seja, incluindo os parâmetros não significativos no cálculo do resíduo e recalculando os coeficientes significativos, é apresentado na Equação (20), em  $k\Omega/sq$ .

$$\rho_s = 2,11 - (2,57 \times Teor\ de\ NTCPM) + (1,39 \times Teor\ de\ NTCPM^2) + (1,08 \times Teor\ de\ NTCPM \times Amplitude) \quad (20)$$

A análise de variância ou ANOVA (Tabela 20), indica uma porcentagem de variação explicada de 94,45%. A relação entre os quadrados médios da regressão e resíduo ( $F_{calc} = 39,71$ ) é bastante superior ao valor tabelado ( $F_{tab} = F_{1;9;0,1} = 3,07$ ), o que indica uma regressão altamente significativa. Além disso, como a relação entre os quadrados médios da falta de ajuste e do erro puro ( $F_{calc} = 6,13$ ) não é estatisticamente significativo ( $F_{tab} = F_{7;2;0,1} = 9,35$  e  $F_{calc} < F_{tab}$ ), não há evidência de falta de ajuste (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2003).

**Tabela 20. Análise de variância para o modelo de  $\rho_s$  ajustado.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	69,10	3	23,03	39,71
Resíduos	4,06	7	0,58	
Falta de Ajuste	3,85	5	0,77	7,45
Erro Puro	0,21	2	0,10	
Total	73,16	10		

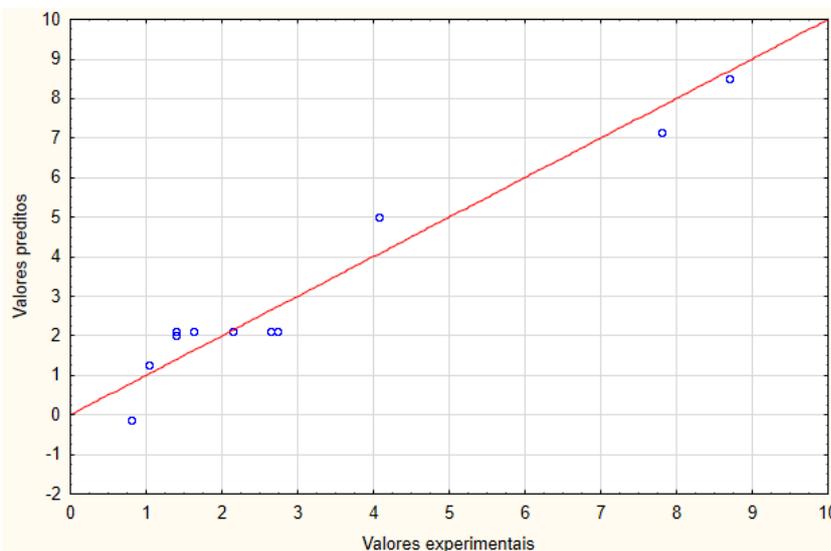
% Variação explicada ( $R^2$ ) = 94,45%;  $F_{3;7;0,1} = 3,07$ ;  $F_{5;2;0,1} = 9,29$

A Tabela 21, bem como a Figura 34, apresentam a comparação entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo para a resistividade superficial ( $k\Omega/sq$ ), através das Equações (4) e (5).

**Tabela 21. Comparação entre valores de  $\rho_s$  experimentais (método de quatro pontas colineares), previstos pelo modelo ajustado e desvios.**

Ensaio	Teor de NTCPM	Amplitude	$\rho_s$ experimental ( $k\Omega/sq$ )	$\rho_s$ prevista ( $k\Omega/sq$ )	Desvio	Erro relativo (%)
1	-1	-1	7,8	7,2	-0,6	-7,3
2	1	-1	0,8	-0,2	-1,0	-129,4
3	-1	1	4,1	5,1	1,0	24,6
4	1	1	1,4	1,9	0,5	37,7
5	0	0	2,1	2,1	0,0	-1,2
6	0	0	2,7	2,1	-0,5	-20,4
7	0	0	2,7	2,1	-0,6	-22,6
8	-1,41	0	8,7	8,6	-0,1	-0,8
9	1,41	0	1,0	1,1	0,1	8,8
10	0	-1,41	1,4	2,1	0,7	51,6
11	0	1,41	1,6	2,1	0,5	29,2

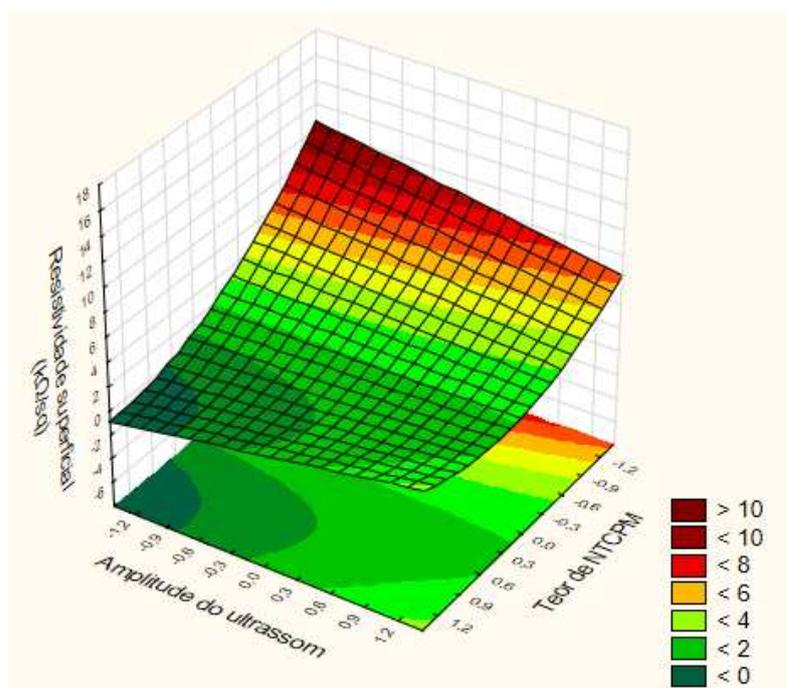
**Figura 34. Comparação entre os valores de resistividade superficial ( $k\Omega/sq$ ) experimentais (método de quatro pontas colineares) e preditos pelo modelo ajustado.**



Embora o modelo satisfaça os testes de distribuição "F" propostos na ANOVA, alguns ensaios, como o 4 e 10, apresentam erros relativos elevados. No caso do ensaio 2, além do resultado previsto pelo modelo apresentar um desvio bastante expressivo em relação ao experimental, ele mostra-se incoerente fisicamente, uma vez que prevê um resultado de resistividade superficial negativo, o que não pode ser aceito. Isso pode ter sido influenciado pelas características elétricas dessa amostra, que apresentou um valor inferior de resistividade superficial comparado com as demais, promovendo um ajuste de modelo nesse sentido e uma tendência de queda nessa região da superfície de resposta. Apesar de inconsistências do ponto de vista físico associadas ao modelo, essa tendência pode auxiliar na interpretação dos dados e a superfície de resposta está apresentada na Figura 35. Deve-se ressaltar que resistividade superficial menor que 0 é apenas resultado de manipulações matemáticas e não deve ser de fato considerada.

Observa-se que o teor de NTC apresenta um efeito linear negativo para a resistividade superficial dos nanocompósitos, ou seja, um aumento da concentração de NTCPM, diminui a resistividade superficial nos filmes, o que é favorável ao objetivo deste trabalho.

**Figura 35. Superfície de resposta para a resistividade superficial em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de quatro pontas lineares).**



Já o termo associado ao quadrado do teor de NTC tem uma contribuição positiva, porém, como o valor dessa variável será elevado ao quadrado, o sinal referente ao nível estudado será independente, bastando o valor do módulo. Por exemplo, os níveis -1,41 e +1,41, correspondentes ao mínimo e máximo teor de NTC utilizados, resultarão em valores iguais nesse termo, uma vez que são elevados ao quadrado. Esse termo está associado à curvatura do modelo, permitindo um melhor ajuste dos dados experimentais.

Pode-se observar também (Tabela 18 ou Tabela 21), que o menor valor de resistividade superficial obtido foi para o Ensaio 2, que tem um teor de NTCPM de 2% e amplitude de 26%. Por sua vez, comparando os Ensaios 1 e 3, ambos com 1% de NTCPM, a resistividade é menor para o Ensaio 3, no qual foi utilizado maior valor de amplitude (50%), demonstrando a contribuição da interação entre as variáveis estudadas. Através da tendência observada na superfície de resposta, Figura 35, é possível constatar que para menores valores de amplitude, o efeito do teor de NTCPM na resistividade superficial apresenta-se mais acentuado, sendo medidos os maiores valores de resistividade a baixos teores de NTCPM. Enquanto que, para maiores valores de amplitude, esse efeito da variação da quantidade de

nanotubos é menos expressivo. Isso pode estar relacionado à melhor dispersão de NTC a maiores amplitudes.

Resultados de ensaios reológicos de discos moldados por compressão em regime oscilatório de baixa amplitude (SAOS) obtidos pelo grupo (ASSIS et al., 2016) mostram que na maior amplitude de ultrassom estudada, isto é, amplitude relativa de 50%, há um aumento do módulo de armazenamento ( $G'$ ), aproximando-se do módulo de perda ( $G''$ ), indicando uma tendência para uma rede percolada, provavelmente devido a uma melhor dispersão dos NTC.

*i-b) Análise estatística para a condutividade elétrica volumétrica ( $\sigma$ )*

A análise da condutividade volumétrica, obtida a partir da resistividade superficial e da espessura das amostras com base nas Equações (9) e (10), é apresentada na Tabela 18. Os coeficientes para a resposta condutividade elétrica média são apresentados na Tabela 22 (90% de confiança).

**Tabela 22. Coeficientes de regressão para a condutividade elétrica média referente às medições através do método de quatro pontas colineares.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	4,14	0,58	7,18	0,0008	2,98	5,30
Teor de NTCPM (L)	3,11	0,35	8,81	0,0003	2,40	3,82
Teor de NTCPM (Q)	0,72	0,42	1,71	0,1475	-0,13	1,57
Amplitude (L)	-0,60	0,35	-1,71	0,1485	-1,31	0,11
Amplitude (Q)	0,44	0,42	1,04	0,3468	-0,41	1,29
Teor de NTCPM x Amplitude	-1,43	0,50	-2,86	0,0352	-2,43	-0,42

Assim como na análise da resposta resistividade superficial, os parâmetros linear (L) e quadrático (Q) referentes à amplitude do ultrassom não foram significativos para a resposta condutividade elétrica. Além disso, o termo quadrático referente ao teor de NTCPM também não se apresentou significativo. Assim, o

modelo para a condutividade elétrica ( $\sigma$ ), referente às medições com o equipamento FPP - 2000, reparametrizado está apresentado através da Equação (21).

$$\sigma = 4,98 + (3,11 \times \text{Teor de NTCPM}) - (1,43 \times \text{Teor de NTCPM} \times \text{Amplitude}) \quad (21)$$

De acordo com a Equação (21), o aumento do teor de nanotubos tem uma contribuição positiva para aumento da condutividade elétrica. Além disso, quando amplitude é selecionada no nível -1 e teor de NTCPM no +1, por exemplo, ou para amplitude no nível +1 e teor de NTCPM no -1, o termo de interação resultará em contribuição positiva para o aumento da condutividade.

A ANOVA (Tabela 23) indica uma porcentagem de variação explicada de 88,48%, valor aceitável, considerando-se que este estudo aborda o nível nanométrico. Quando se relaciona os quadrados médios da regressão e resíduo, o F calculado é altamente significativo ( $F_{\text{calc}} = 30,70$  é maior que  $F_{\text{tab}} = F_{2;8;0,1} = 3,11$ ), indicando que o modelo é explicado pela regressão e não pelos resíduos. Além disso, não há evidência de falta de ajuste, pois ao relacionar os quadrados médios da falta de ajuste e do erro puro, F calculado não é significativo ( $F_{\text{calc}} = 5,42 < F_{\text{tab}} = F_{6;2;0,1} = 9,33$ ).

**Tabela 23. Análise de variância para o modelo de  $\sigma$  ajustado.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	85,31	2	42,655	30,72
Resíduos	11,11	8	1,389	
Falta de Ajuste	10,46	6	1,744	5,42
Erro Puro	0,64	2	0,322	
Total	96,42	10		

% Variação explicada ( $R^2$ ) = 88,48%;  $F_{2;8;0,1} = 3,11$ ;  $F_{6;2;0,1} = 9,33$

A comparação entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo para a condutividade referente às medições com sonda de quatro pontas colineares do equipamento FPP - 2000 (Tabela 24 e Figura 36) permite identificar pontos que não se ajustam ao modelo, apresentando erros muito elevados, por exemplo os ensaios 1, 3 e 8, que estão associadas a valores experimentais de condutividade

baixos. Além disso o modelo se ajusta melhor aos dados experimentais para valores elevados de teor de NTCPM (níveis +1 e +1,41), independentemente da amplitude.

**Tabela 24. Comparação entre valores de  $\sigma$  experimentais (método de quatro pontas colineares), previstos pelo modelo ajustado e desvios.**

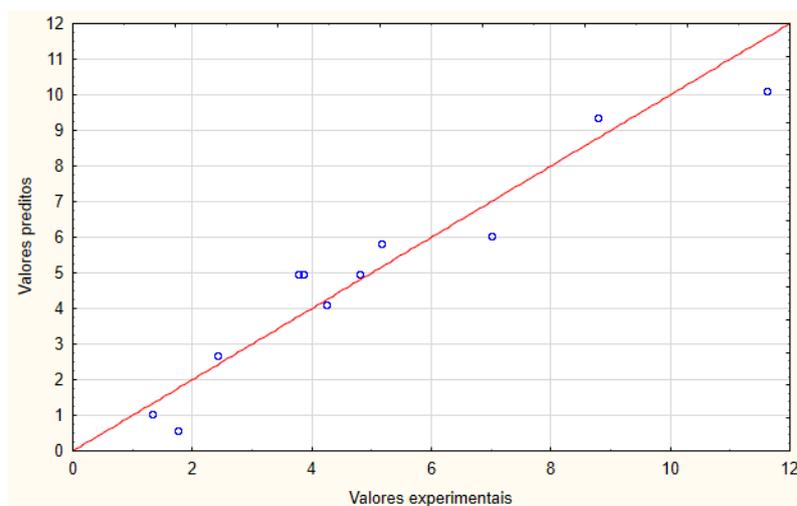
Ensaio	Teor de NTCPM	Amplitude	$\sigma$ experimental (S/m)	$\sigma$ prevista (S/m)	Desvio	Erro relativo (%)
1	-1	-1	1,3	0,4	0,9	66,8%
2	1	-1	11,6	9,5	2,1	18,1%
3	-1	1	2,4	3,3	-0,9	-35,8%
4	1	1	7,0	6,7	0,4	5,1%
5	0	0	4,8	5,0	-0,2	-3,9%
6	0	0	3,9	5,0	-1,1	-29,3%
7	0	0	3,8	5,0	-1,2	-32,0%
8	-1,41	0	1,8	0,6	1,2	66,0%
9	1,41	0	8,8	9,4	-0,6	-6,6%
10	0	-1,41	5,2	5,0	0,2	3,6%
11	0	1,41	4,2	5,0	-0,7	-17,5%

Ao analisar a tendência de comportamento da condutividade volumétrica (Figura 37), observa-se que para baixos teores de NTCPM e pequena amplitude o modelo prevê resultados de condutividade negativos, o que é inviável fisicamente. Porém, novamente, pode-se utilizar a superfície de resposta para analisar o comportamento das variáveis estudadas, sempre destacando que em pontos que tendem para os valores mínimos das duas variáveis, na faixa estudada, devem ser vistos com cautela. Corroborando os resultados da resistividade superficial, quando são utilizados menores valores de amplitude, o efeito do teor de NTCPM apresenta-se mais acentuado nas propriedades elétricas, enquanto que para maiores valores de amplitude, esse efeito de variação da quantidade de nanotubos é menos expressivo.

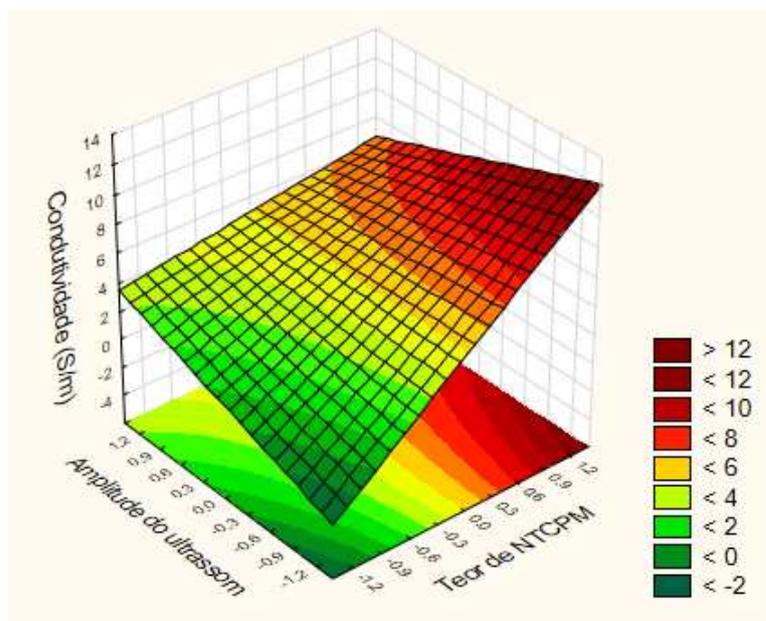
A dificuldade em realizar medições diretas de resistividade superficial devido à não uniformidade dos filmes e em função das limitações do método, quanto à geometria e espessura, tornam as medidas incertas e associam erros às análises. Isso pode ter contribuído para o ajuste de modelos que, em muitos pontos, desviam-

se significativamente dos valores experimentais. Nesse contexto, a fim de confrontar os resultados encontrados utilizando as medições de resistividade diretas com a sonda de quatro pontas colineares (equipamento FPP-2000), utilizou-se o método de 4 pontas ou terminais de Van der Pauw.

**Figura 36. Comparação entre os valores de condutividade elétrica (S/m) experimentais (método de quatro pontas colineares) e preditos pelo modelo ajustado.**



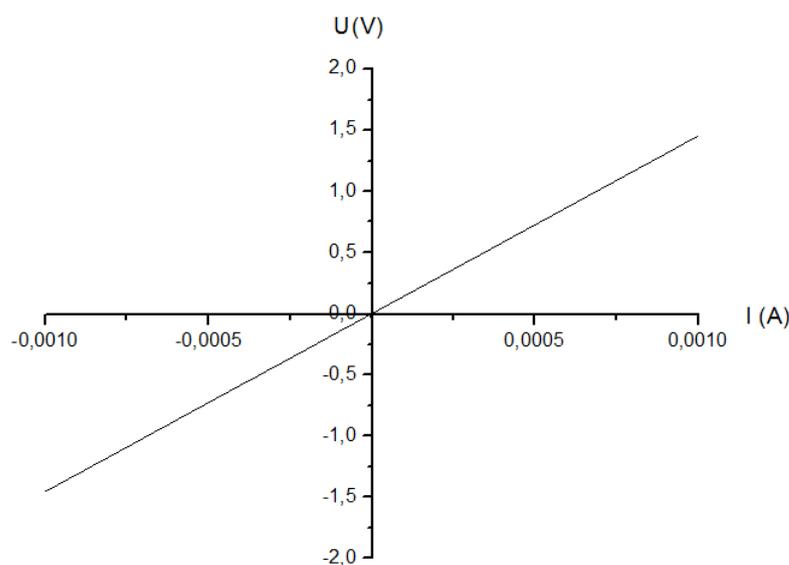
**Figura 37. Superfície de resposta para a condutividade elétrica em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de quatro pontas colineares).**



ii) Método de Van der Pauw (1959)

No método de Van der Pauw, de acordo com o que foi descrito na metodologia (seção 4.2.4 a), para cada uma das duas direções de aplicação da corrente consideradas por amostra, construiu-se um gráfico Tensão vs. Corrente (**U** vs. **I**) a fim de determinar a resistência elétrica (**R**), dada pelo coeficiente angular. Além disso, em cada direção de aplicação da corrente, foram considerados os dois sentidos da corrente, representados por valores positivos e negativos de corrente e de tensão. Conforme exemplificado na Figura 38 para o filme do ensaio 1 obtido por *casting*, o primeiro quadrantes do gráfico refere-se a um sentido de aplicação de corrente; e o terceiro quadrante, a outro sentido, ambos na mesma direção. Obtiveram-se os coeficientes angulares do primeiro e terceiro quadrantes e estabeleceu-se a média entre eles como sendo o valor da resistência na direção considerada. Ao alterar a direção de aplicação da corrente, conforme explicado através da Figura 27 e Equações (11) e (12), obteve-se novo valor de resistência calculando a média dos coeficientes angulares dos quadrantes 1 e 3. Para cada amostra definiu-se como  $R_1$  e  $R_2$  o maior e o menor valor de resistência obtido entre as duas direções, respectivamente.

**Figura 38. Gráfico Tensão vs. Corrente obtido para o filme referente ao ensaio 1 na primeira direção avaliada no método de Van der Pauw.**



**Tabela 25. Resistências  $R_1$  e  $R_2$  dos filmes obtidos por *casting* para cada ensaio e fator  $f$  de Van der Pauw.**

Ensaio	Medida (direção)	Quadrante	Coeficiente Angular ( $\Omega$ )	Coeficiente Angular Médio ( $\Omega$ )	Resistência Média ( $\Omega$ )	$R_1/ R_2$	$f(R_1/ R_2)$
1	$R_1$	1°	1.452,41	1452,78	905,92	4,0	0,8603
		3°	1.453,15				
	$R_2$	1°	358,82	359,05			
		3°	359,29				
2	$R_1$	1°	228,36	228,57	165,11	2,2	0,9493
		3°	228,79				
	$R_2$	1°	101,51	101,66			
		3°	101,80				
3	$R_1$	1°	1.210,52	1210,88	1.183,96	1,0	1,0000
		3°	1.211,22				
	$R_2$	1°	1.156,89	1157,05			
		3°	1.157,30				
4	$R_1$	1°	833,14	834,06	709,57	1,4	0,9903
		3°	834,98				
	$R_2$	1°	584,34	585,09			
		3°	585,82				
5	$R_1$	1°	365,42	365,69	342,11	1,1	0,9992
		3°	365,97				
	$R_2$	1°	318,28	318,53			
		3°	318,79				
6	$R_1$	1°	344,48	344,74	280,61	1,6	0,9813
		3°	345,01				
	$R_2$	1°	216,33	216,49			
		3°	216,65				
7	$R_1$	1°	628,58	628,87	497,00	1,7	0,9763
		3°	629,15				
	$R_2$	1°	364,89	365,13			
		3°	365,38				
8	$R_1$	1°	2.036,59	2036,98	1.752,81	1,4	0,9903
		3°	2.037,35				
	$R_2$	1°	1.468,27	1468,66			
		3°	1.469,04				

Tabela 25 (Continuação). Resistências  $R_1$  e  $R_2$  dos filmes obtidos por casting para cada ensaio e fator  $f$  de Van der Pauw.

Ensaio	Medida (direção)	Quadrante	Coeficiente Angular ( $\Omega$ )	Coeficiente Angular Médio ( $\Omega$ )	Resistência Média ( $\Omega$ )	$R_1/ R_2$	$f(R_1/ R_2)$
9	$R_1$	1°	142,09	142,27	128,56	1,2	0,9971
		3°	142,68				
	$R_2$	1°	114,68	114,85			
		3°	115,02				
10	$R_1$	1°	553,63	553,90	450,54	1,6	0,9813
		3°	554,17				
	$R_2$	1°	346,90	347,18			
		3°	347,46				
11	$R_1$	1°	506,31	506,52	388,30	1,9	0,9657
		3°	506,74				
	$R_2$	1°	269,86	270,07			
		3°	270,27				

Os resultados de  $R_1$  e  $R_2$  referentes a cada ensaio evidenciam que as amostras apresentam certa anisotropia no que diz respeito às propriedades elétricas, ou seja, não possui a mesma resistência à passagem de corrente elétrica nas diferentes direções. Isso pode estar relacionado ao método de preparação dos filmes, uma vez que o cisalhamento imposto ao espalhar a amostra pode ter provocado orientação dos nanotubos. A orientação dos NTC foi reportada por Safadi, Andrews e Gruke (2001) durante a preparação de filmes de PS/NTCPM por *spin coating*, devido à tensão de cisalhamento decorrente do gradiente de velocidade. Varela-Rizo e seus colaboradores (2012) também verificaram a orientação de nanofibras de carbono (NFC) dispersas em matriz de PMMA após prensagem a 150 °C, resultando em aumento da resistividade superficial dos nanocompósitos.

A partir dos resultados médios de  $R_1$  e  $R_2$ , bem como do fator  $f$  de Van der Pauw, foi possível calcular a resistividade superficial, resistividade volumétrica e condutividade elétrica a partir das Equações (13), (9) e (10), respectivamente. Esses resultados estão apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26. Resistividades superficial e volumétrica, espessura e condutividade dos filmes (*casting*) de PMMA/NTCPM avaliados segundo o método de Van der Pauw.**

Ensaio	Teor de NTCPM (%)	Amplitude (%)	Resistividade Superficial (kΩ/sq)	Espessura (μm)	Resistividade Volumétrica (Ω.m)	Condutividade Elétrica (S/m)
1	1	26	3,53	111	0,39	2,55
2	2	26	0,71	145	0,10	9,71
3	1	50	5,37	113	0,61	1,65
4	2	50	3,18	103	0,33	3,05
5	1,5	38	1,55	107	0,17	6,03
6	1,5	38	1,25	186	0,23	4,31
7	1,5	38	2,20	110	0,24	4,13
8	0,8	38	7,87	132	1,04	0,96
9	2,2	38	0,58	166	0,10	10,37
10	1,5	21	2,00	105	0,21	4,75
11	1,5	55	1,70	117	0,20	5,03

*ii-a) Análise estatística para a resistividade superficial ( $\rho_s$ )*

Os coeficientes para a resistividade superficial obtida pelo método de Van der Pauw estão apresentados na Tabela 27, considerando-se 90% de confiança. Os parâmetros linear (L) e quadrático (Q) referentes à amplitude do ultrassom e o termo referente à interação entre variáveis Teor de NTCPM x Amplitude não foram significativos.

Dessa forma, o modelo para a resistividade superficial ( $\rho_s$ ) reparametrizado, considerando-se o método de Van der Pauw, está descrito através da Equação (22).

$$\rho_s = 1,79 - (1,92 \times \text{Teor de NTCPM}) + (1,29 \times \text{Teor de NTCPM}^2) \quad (22)$$

**Tabela 27. Coeficientes de regressão para a resistividade superficial obtida pelo método de Van der Pauw.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	1,67	0,68	2,46	0,0569	0,30	3,03
Teor de NTCPM (L)	-1,92	0,41	-4,62	0,0057	-2,75	-1,08
Teor de NTCPM (Q)	1,33	0,49	2,68	0,0439	0,33	2,32
Amplitude (L)	0,49	0,41	1,18	0,2927	-0,35	1,32
Amplitude (Q)	0,13	0,49	0,26	0,8022	-0,87	1,13
Teor de NTCPM x Amplitude	0,16	0,59	0,27	0,7986	-1,02	1,34

A análise de variância (Tabela 28), indica uma porcentagem de variação explicada de 81,52%. A relação entre os quadrados médios da regressão e resíduo ( $F_{\text{calc}} = 17,65$ ) superior ao valor tabelado ( $F_{\text{tab}} = F_{2;8;0,1} = 3,11$ ) indica uma regressão significativa. Já a relação entre os quadrados médios da falta de ajuste e do erro puro ( $F_{\text{calc}} = 5,99$ ) não é estatisticamente significativo ( $F_{\text{tab}} = F_{6;2;0,1} = 9,33$  e  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ), ou seja, não há evidência de falta de ajuste.

**Tabela 28. Análise de variância para o modelo de  $\rho_s$  ajustado.**

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	39,4	2,0	19,7	17,65
Resíduos	8,9	8,0	1,1	
Falta de Ajuste	8,5	6,0	1,4	5,99
Erro Puro	0,5	2,0	0,2	
Total	48,4	10,0		

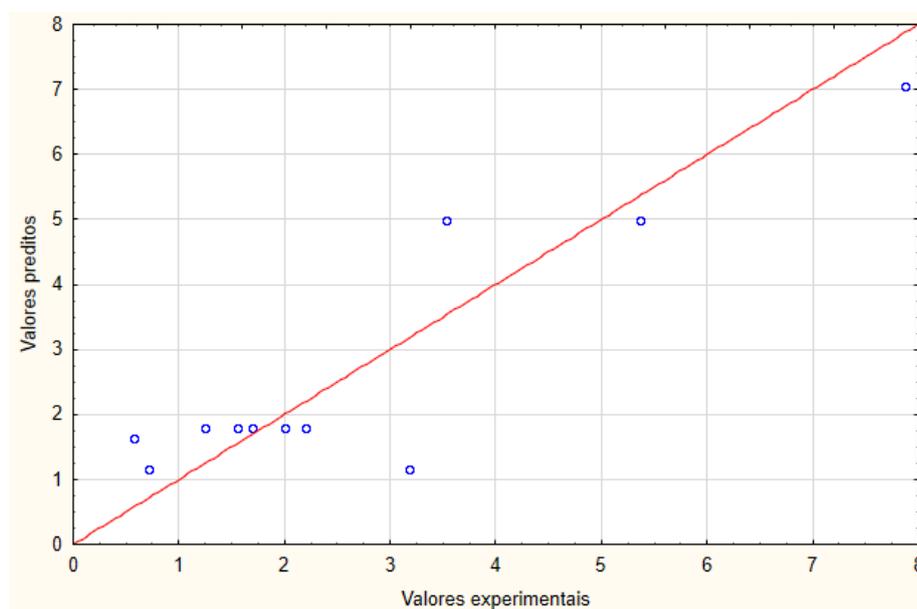
% Variação explicada ( $R^2$ ) = 81,52%;  $F_{2;8;0,1} = 3,11$ ;  $F_{6;2;0,1} = 9,33$

Ao comparar os valores experimentais de resistividade superficial obtidos pelo método de Van der Pauw e os previstos pelo modelo (Tabela 29 e Figura 39), observa-se um grande desvio, principalmente para maiores teores de NTCPM, ou seja, menores valores de resistividade.

**Tabela 29. Comparação entre valores de  $\rho_S$  experimentais obtidos através do método de Van der Pauw, previstos pelo modelo ajustado e desvios.**

Ensaio	Teor de NTCPM	Amplitude	$\rho_S$ experimental (k $\Omega$ /sq)	$\rho_S$ prevista (k $\Omega$ /sq)	Desvio	Erro relativo (%)
1	-1	-1	3,5	5,0	-1,5	-41,5
2	1	-1	0,7	1,2	-0,5	-63,3
3	-1	1	5,4	5,0	0,4	6,8
4	1	1	3,2	1,2	2,0	63,6
5	0	0	1,6	1,8	-0,2	-15,5
6	0	0	1,2	1,8	-0,6	-43,4
7	0	0	2,2	1,8	0,4	18,6
8	-1,41	0	7,9	7,1	0,8	10,2
9	1,41	0	0,6	1,6	-1,1	-183,6
10	0	-1,41	2,0	1,8	0,2	10,7
11	0	1,41	1,7	1,8	-0,1	-5,3

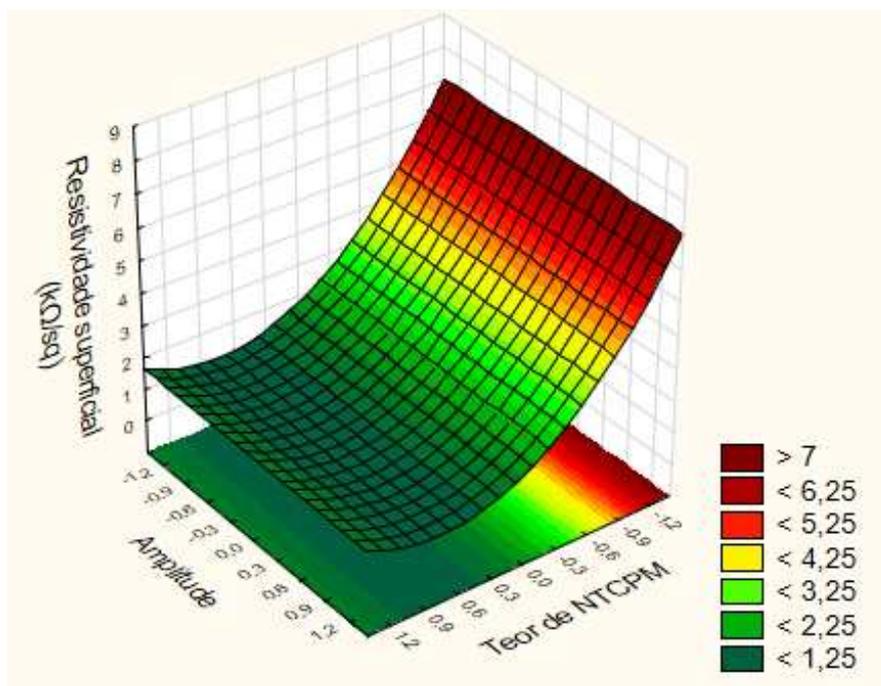
**Figura 39. Comparação entre os valores de resistividade superficial (k $\Omega$ /sq) experimentais (método de Van der Pauw) e preditos pelo modelo ajustado.**



Assim como nas análises anteriores, embora alguns pontos não sejam ajustados satisfatoriamente pelo modelo, a análise da superfície de resposta (Figura 40) pode ser bastante valiosa para o estudo da tendência de comportamento da

resistividade superficial em função das variáveis estudadas. Como a amplitude não foi significativa, o modelo prevê apenas influência do teor de NTCPM na resistividade de superfície, isto é, a resistividade superficial diminui com o aumento do teor das nanopartículas, conforme esperado.

**Figura 40. Superfície de resposta para a resposta resistividade superficial em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de Van der Pauw).**



ii-b) Análise estatística para a condutividade elétrica volumétrica ( $\sigma$ )

A partir dos resultados de condutividade elétrica (Tabela 26), foram calculados os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 30 (90% de confiança). Entre as variáveis estudadas nas faixas estabelecidas, apenas o teor de NTCPM (linear) foi significativo. O modelo para a resistividade superficial ( $\rho_s$ ) reparametrizado, considerando-se o método de Van der Pauw, está descrito através da Equação (22).

$$\sigma = 4,78 + 2,74 \times \text{Teor de NTCPM} \quad (22)$$

**Tabela 30. Coeficientes de regressão para a condutividade elétrica obtida a partir do método de Van der Pauw.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	4,83	1,00	4,82	0,0048	2,81	6,85
Teor de NTCPM (L)	2,74	0,61	4,45	0,0067	1,50	3,97
Teor de NTCPM (Q)	0,16	0,73	0,22	0,8366	-1,32	1,64
Amplitude (L)	-0,90	0,61	-1,46	0,2038	-2,14	0,34
Amplitude (Q)	-0,23	0,73	-0,31	0,7661	-1,71	1,25
Teor de NTCPM x Amplitude	-1,44	0,87	-1,66	0,1585	-3,19	0,31

A ANOVA (Tabela 31), indica que o F calculado entre regressão e resíduo é significativo ( $F_{\text{calc}} = 17,68 > F_{\text{tab}} = F_{1;9;0,1} = 3,36$ ). A relação entre os quadrados médios da falta de ajuste e do erro puro ( $F_{\text{calc}} = 3,66$ ) não é estatisticamente significativo ( $F_{\text{tab}} = F_{6;2;0,1} = 9,33$  e  $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ ), ou seja, não há evidência de falta de ajuste. Por outro lado a variação explicada é baixa (66,27%) e a comparação entre os valores experimentais e os previstos pela Equação (18), apresentada na Tabela 32 e na Figura 41, revela, da mesma forma que nas análises anteriores, pontos com desvio elevado.

**Tabela 31. Análise de variância para o modelo de  $\sigma$  ajustado.**

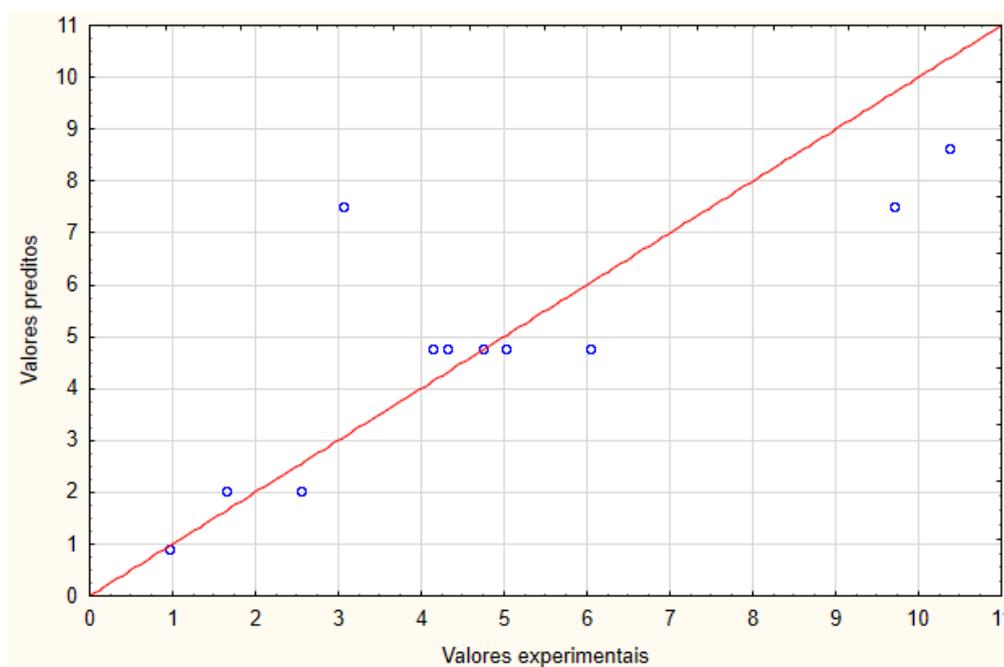
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calculado
Regressão	59,7	1,0	59,7	17,68
Resíduos	30,4	9,0	3,4	
Falta de Ajuste	28,2	7,0	4,0	3,66
Erro Puro	2,2	2,0	1,1	
Total	90,1	10,0		

% Variação explicada ( $R^2$ ) = 66,27%;  $F_{2;8;0,1} = 3,11$ ;  $F_{6;2;0,1} = 9,33$

**Tabela 32. Comparação entre valores de  $\sigma$  experimentais obtidos a partir do método de Van der Pauw, previstos pelo modelo ajustado e desvios.**

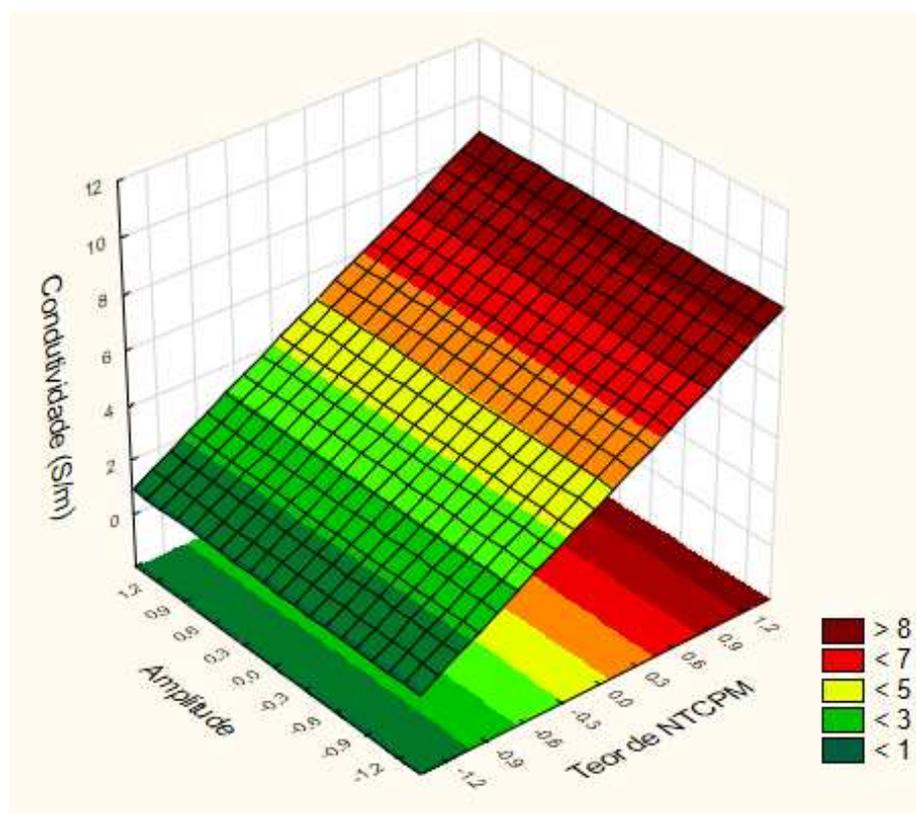
Ensaio	Teor de NTCPM	Amplitude	$\sigma$ experimental (S/m)	$\sigma$ previsto (S/m)	Desvio	Erro relativo (%)
1	-1	-1	2,6	2,0	0,5	20,0
2	1	-1	9,7	7,5	2,2	22,5
3	-1	1	1,6	2,0	-0,4	-23,7
4	1	1	3,1	7,5	-4,5	-146,2
5	0	0	6,0	4,8	1,3	20,8
6	0	0	4,3	4,8	-0,5	-11,0
7	0	0	4,1	4,8	-0,6	-15,6
8	-1,41	0	1,0	0,9	0,0	4,8
9	1,41	0	10,4	8,6	1,7	16,6
10	0	-1,41	4,8	4,8	0,0	-0,6
11	0	1,41	5,0	4,8	0,2	5,0

**Figura 41. Comparação entre os valores de condutividade elétrica (S/m) experimentais (método de Van der Pauw) e preditos pelo modelo ajustado.**



Nesse caso, o maior desvio observado foi para a amostra referente ao Ensaio 4. Isso pode ser explicado pelo fato de que a amplitude não foi significativa, de forma que, de acordo com o modelo, esse ensaio deveria responder de maneira bastante próxima ao ensaio 2 (mesmo teor de NTCPM). A superfície de resposta referente ao modelo da Equação (23) está ilustrada na Figura 42.

**Figura 42. Superfície de resposta para a resposta condutividade elétrica em função da amplitude do ultrassom e teor de NTCPM (método de Van der Pauw).**



### iii) Comparação entre os métodos de caracterização elétrica estudados

Na Tabela 33 são comparadas as duas metodologias utilizadas para determinação da resistividade superficial e correspondente condutividade elétrica, sendo o "Método 1" referente às medidas utilizando a sonda com quatro pontas colineares do equipamento FPP-2000, enquanto o "Método 2" é o método de Van der Pauw.

**Tabela 33. Comparação entre os resultados de resistividade superficial ( $\rho_s$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) para os dois métodos utilizados.**

Ensaio	Método 1		Método 2	
	$\rho_s$ (k $\Omega$ /sq)	$\sigma$ (S/m)	$\rho_s$ (k $\Omega$ /sq)	$\sigma$ (S/m)
1	7,8	1,3	3,5	2,6
2	0,8	11,6	0,7	9,7
3	4,1	2,4	5,4	1,6
4	1,4	7,0	3,2	3,1
5	2,1	4,8	1,6	6,0
6	2,7	3,9	1,3	4,3
7	2,7	3,8	2,2	4,1
8	8,7	1,8	7,9	1,0
9	1,0	8,8	0,6	10,4
10	1,4	5,2	2,0	4,8
11	1,6	4,2	1,7	5,0

Excetuando-se o ensaio 4, pode-se considerar que há uma concordância satisfatória entre os métodos estudados (Tabela 33), uma vez que indicam uma mesma tendência de resultados. Além de incertezas inerentes às dimensões nanométricas, o método de preparação dos filmes resultou em filmes bastante heterogêneos, o que poderia justificar as variações encontradas. Embora os filmes obtidos por *casting* não sejam uniformes, suas boas características semicondutoras, entre 1 e 10 S/m, são indicativas de que uma adequada dispersão dos NTCPM foi obtida na matriz de PMMA pelo método de síntese dos nanocompósitos proposto.

Nos modelos de resistividade superficial e condutividade elétrica ajustados para os dados obtidos a partir do equipamento FP-2000, o parâmetro de interação entre as variáveis foi significativo, de forma que a amplitude é considerada no modelo. Já nos modelos ajustados para os dados do método de Van der Pauw, a amplitude não foi significativa. Ao comparar os resultados experimentais e os previstos pelos modelos ajustados, a tendência apresentada na Figura 37 aparenta ser a que melhor descreve o comportamento experimental correspondente, apesar de sugerir que existam resultados de condutividade negativos. Isso torna o modelo fisicamente incoerente na região extrema onde estão os menores níveis estudados de teor de NTCPM e de amplitude (0,8% e 26% respectivamente).

O modelo ajustado para a condutividade a partir do método de Van der Pauw (Figura 42) também descreve os pontos experimentais de maneira relativamente satisfatória, salvo o ensaio 4, que apresentou grande desvio. Além disso, os resultados encontrados para a amostra 4 apresentaram-se bastante inconsistentes ao comparar os dois métodos (Tabela 33). No caso do modelo de condutividade obtido através dos dados do método de Van der Pauw, esse ensaio foi o que apresentou maior desvio (Tabela 30), uma vez que o modelo ajustado considera apenas o teor de NTCPM, portanto, prevê que a amostra 4 (2% de NTCPM) deve se comportar de maneira semelhante ao ensaio 2, que também contém 2% de NTCPM. Isso não foi observado na medição através do método de Van der Pauw, mas está mais coerente na metodologia de medição com o equipamento FP-2000. Utilizando o método de Van der Pauw, a condutividade do filme referente ao ensaio 4 foi de aproximadamente 3 S/m, resultado próximo ao do ensaio 1 (com 1% de NTCPM); já no método de medição direta com o equipamento FP-2000, a condutividade obtida, 7 S/m, apresenta maior concordância com a amostra 2. Considerando-se que de fato a contribuição do teor de NTCPM deveria promover um aumento da condutividade na amostra 4, uma provável explicação para o valor mais baixo do método de Van der Pauw é que o quadrado de 1 x 1 cm selecionado para medição de  $\rho_s$  possa ter sido retirado de uma região do filme com bolhas formadas (ver seção 4.3.3 e) durante a secagem do filme, dificultando a passagem da corrente elétrica.

Dessa maneira, se um modelo for ajustado para os dados de condutividade elétrica obtidos pelo método de Van der Pauw, exceto no caso da amostra 4, para a qual seria considerado o dado de condutividade obtido através das medições com o FPP-2000, o  $R^2$  passaria de 66,27% (Tabela 31) para 91,89% e apenas o teor de NTC linear continuaria significativo.

Dada a dificuldade de ajuste de um modelo satisfatório e reprodutível independentemente do método de medição da propriedade, há uma certa dificuldade de otimização das variáveis, porém a tendência pôde ser avaliada. Uma vez que a amplitude não se mostrou significativa (considerando-se o método de Van de Pauw), a síntese pode ser conduzida utilizando os valores mais baixos dessa variável, respeitando-se a faixa estudada, com conseqüente economia de energia, sem afetar os resultados de maneira significativa. Mesmo no método de medição direta de  $\rho_s$

com o equipamento FPP-2000, onde o termo de interação é significativo, os melhores resultados de condutividade aparecem a baixas amplitudes.

*iv) Curva de percolação elétrica*

Conforme discutido, a amplitude de 26% foi selecionada para síntese dos ensaios 0,5%A26, 5%A26 e 10%A26, cujos resultados de condutividade elétrica obtidos a partir do método de Van der Pauw (Tabela 34) foram utilizados na construção da curva de percolação elétrica, que pode ser ajustada segundo a Equação (15).

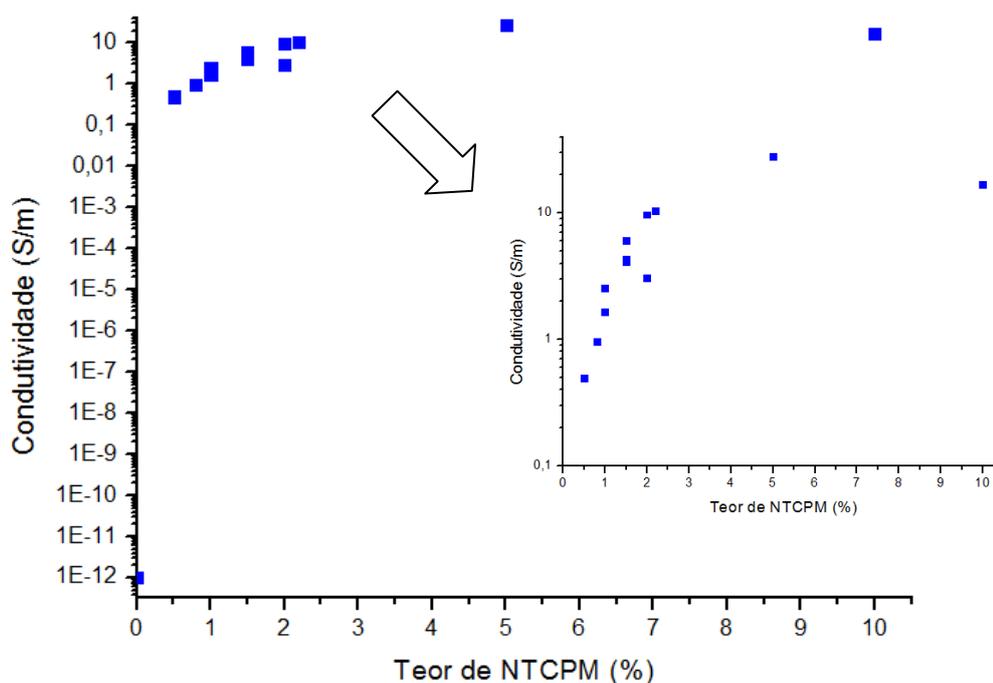
**Tabela 34. Resistividades superficial ( $\rho_s$ ) e volumétrica ( $\rho_v$ ), espessura ( $w$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos filmes (*casting*) das amostras 0,5%A26, 5%A26 e 10%A26 utilizando o método de Van der Pauw.**

Ensaio	Medida (direção)	Coefficiente Angular Médio ( $\Omega$ )	Resistência Média ( $\Omega$ )	$f(R_1/R_2)$	$\rho_s$ (k $\Omega$ /sq)	$w$ ( $\mu$ m)	$\rho_v$ ( $\Omega$ .m)	$\sigma$ (S/m)
0,5%A26	R <sub>1</sub>	4.119,72	3.587,33	0,9941	16,16	125	2,01	0,50
	R <sub>2</sub>	3.054,94						
5%A26	R <sub>1</sub>	70,66	67,83	0,9992	0,31	116	0,04	27,97
	R <sub>2</sub>	65,01						
10%A26	R <sub>1</sub>	65,01	53,51	0,9860	0,24	250	0,06	16,73
	R <sub>2</sub>	42,01						

Pode-se observar que a condutividade do filme de nanocompósito aumenta bastante para 5% de NTCPM (5%A26). Porém, há uma discreta diminuição de  $\sigma$  na amostra 10%A26 em relação à 5%A26, embora o teor de NTCPM aumente para 10%. Isso ocorreu provavelmente devido a variações do próprio processo de síntese. Dificuldades na preparação do filme, que se torna extremamente viscoso também podem ter prejudicado as propriedades elétricas da amostra com 10% de NTC. De qualquer modo, um platô de saturação (Figura 43) já foi estabelecido nessas concentrações e a condutividade tende a estabilizar-se.

A curva de percolação (Figura 43) foi construída utilizando os dados de condutividade elétrica obtidos a partir do método de Van der Pauw das amostras de 1 a 11, bem como das amostras 0,5%A26, 5%A26 e 10%A26. Uma vez que a amplitude não foi significativa na condutividade elétrica, considerando-se os dados obtidos pelo método de Van der Pauw, todos os ensaios do planejamento experimental foram utilizados na construção da curva, independente de terem sido sintetizados com amplitudes diferentes. A condutividade do PMMA sem NTCPM que aparece na curva ( $10^{-12}$  S/m) foi retirada da literatura (CALLISTER, 1991). No inserto da Figura 43 foi desconsiderado o ponto referente a 0% de NTCPM.

**Figura 43. Curva de percolação elétrica dos filmes de PMMA/NTCPM obtidos por *casting*; no inserto está destacada a região entre 0,1 e 30 S/m.**

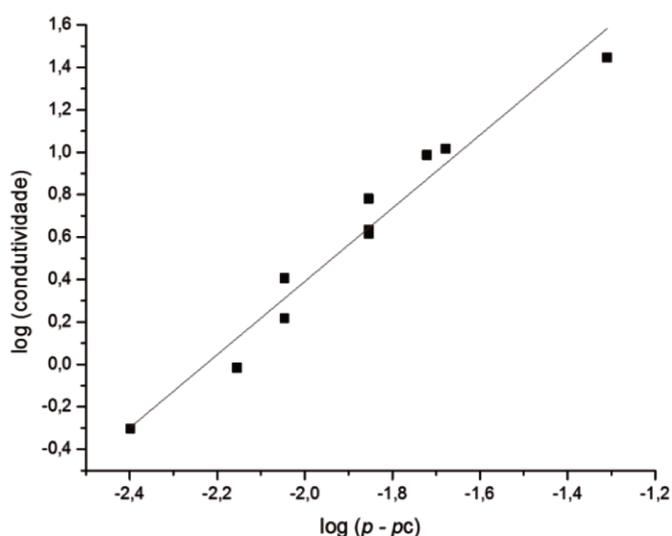


Na Figura 43, pode-se observar a passagem de um comportamento isolante do PMMA sem adição de NTCPM para um nanocompósito condutor mesmo a baixas concentrações das nanopartículas. Isso ocorre devido à alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro) dos NTC de maneira que o limiar de percolação elétrica é baixo. Isto é, a concentração mínima de material que deve ser incorporada à matriz polimérica para que haja formação de uma rede interconectada e seja observado um aumento da condutividade elétrica é muito pequena.

A determinação do limiar de percolação elétrica foi feita de maneira iterativa, conforme descrito na metodologia e o melhor ajuste ( $R^2 = 95,70\%$ ) está representado na Figura 44. Os valores de  $p_c$ ,  $\sigma_0$  e  $t$  estão resumidos na Tabela 35.

Para a realização do ajuste linear os pontos referentes aos ensaios 4 e 10%A26 não foram considerados. Conforme discutido, a amostra 4 mostrou-se bastante incoerente ao comparar os dois métodos de medição de resistividade superficial estudados. Na curva de percolação elétrica da Figura 43, inclusive, o ensaio 4 (2% de NTCPM) destoa-se da tendência seguida pelos demais pontos. No caso do ensaio 10%A26, ele foi desconsiderado uma vez que o platô de saturação já estava estabelecido no ensaio de 5% de NTCPM.

**Figura 44. Ajuste linear de  $\log(\sigma)$  vs.  $\log(p - p_c)$ , com  $p_c = 0,001$  ou 0,1%.**



**Tabela 35. Limiar de percolação elétrica, condutividade dos NTCPM e expoente crítico obtidos a partir do ajuste linear de  $\log(\sigma)$  vs.  $\log(p - p_c)$ .**

Constante	Valor
Limiar de percolação elétrica ( $p_c$ )	0,1% (massa)
Condutividade dos NTCPM ( $\sigma_0$ )	6.975,4 S/m
Expoente crítico $t$	1,73

O valor de  $t$  aproxima-se do valor teórico para uma rede de percolação em três dimensões (3D), para a qual o  $t$  predito é 2 (SCHMIDT et al., 2007). O limiar

de percolação elétrica obtido está próximo aos valores reportados na literatura para nanocompósitos de PMMA e NTCPM. Schmidt e colaboradores (2007), por exemplo, obtiveram  $p_c = 0,084\%$  e  $t = 1,81$ ; Kim e grupo (2006) determinaram um limiar de percolação elétrica próximo a  $0,4\%$  e  $t = 2,3$ . Coelho e colaboradores (2014) determinaram o limiar de percolação elétrica e o expoente  $t$  também através da Equação (14) para nanocompósitos de PMMA/NTCPM obtidos por polimerização *in situ*, em solução de acetona e com aplicação de energia ultrassônica, e encontraram os valores de  $0,2\%$  em volume (aproximadamente  $0,4\%$  em massa) e  $t = 2,34$ .

A condutividade dos NTCPM reportada na literatura varia entre  $10^5$  a  $10^7$  S/m, enquanto que para NTCPs entre  $10^4$  a  $10^8$  S/m (MA et al., 2010). O resultado encontrado por Schmidt e seus colaboradores (2007) para  $\sigma_0$ , através do ajuste dos dados experimentais à Equação (15), foi de  $4,6 \times 10^5$  S/m. O valor relativamente baixo encontrado neste trabalho ( $7 \times 10^3$  S/m) pode estar associado a incertezas do próprio ajuste, bem como a características dos NTC. A aplicação de energia ultrassônica durante a síntese dos nanocompósitos pode ter contribuído para aumentar o número de defeitos nos NTC, por exemplo, modificando a hibridização do carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$  com perda do sistema de conjugação  $\pi$  do grafeno e prejudicando a condutividade elétrica dos nanotubos.

Embora valores de condutividade altos (acima de  $10^4$  S/m) sejam reportados tanto para NTCPM longos (comprimento de  $50 \mu\text{m}$ ), quanto para curtos ( $0,5 \mu\text{m}$ ) no catálogo de produtos da *Chengdu Organic Chemicals* (COCC, 2016), o ajuste da curva de percolação utilizado neste trabalho para determinação de  $\sigma_0$  baseia-se em dados relativos aos nanocompósitos. Nesse sentido, a aplicação de energia ultrassônica pode ter contribuído também para romper alguns NTC, diminuindo a condutividade dos nanocompósitos e refletindo no ajuste da Equação (15) e, conseqüentemente, no valor obtido para  $\sigma_0$ . Pötschke, Villmow e Krause (2013) observaram o aumento da resistividade de nanocompósitos de poli(caprolactona) e NTCPM, devido com a quebra dos nanotubos após serem submetidos a altas tensões de cisalhamento do processo de extrusão a várias rotações, com conseqüente diminuição de sua razão de aspecto. Kaempgen e colaboradores (2005) também observaram uma diminuição da condutividade para filmes com NTC mais curtos, provavelmente ao maior número de contatos

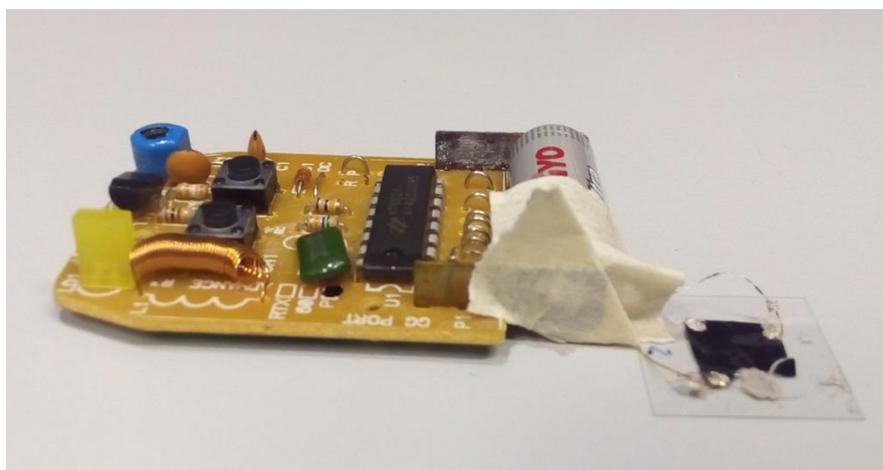
necessários para formação da rede interconectada, oferecendo resistência adicional ao transporte dos elétrons.

Além disso, a respeito dos modelos de resistividade e condutividade ajustados a partir dos 11 ensaios do planejamento experimental - Equações (20) a (23) -, o teor de NTCPM apresentou-se bastante significativo. Isso pode estar relacionado com o perfil característico da curva de percolação elétrica, já que o estudo foi realizado em uma região onde pequenas variações no teor de NTCPM podem ocasionar aumentos consideráveis da condutividade, ou seja, ainda não foi atingida uma condição de saturação. Se o efeito do teor de NTC na condutividade elétrica é bastante significativo, pode mascarar o efeito de outras variáveis, como o da amplitude neste caso. Essa pode ser uma outra justificativa para os grandes desvios observados em alguns pontos, principalmente em valores mais elevados de teor de NTCPM (como em 2 e 2,2%), onde a curva de percolação começa a diminuir sua inclinação e os valores de condutividade se tornam menos influenciados pelo teor de NTCPM.

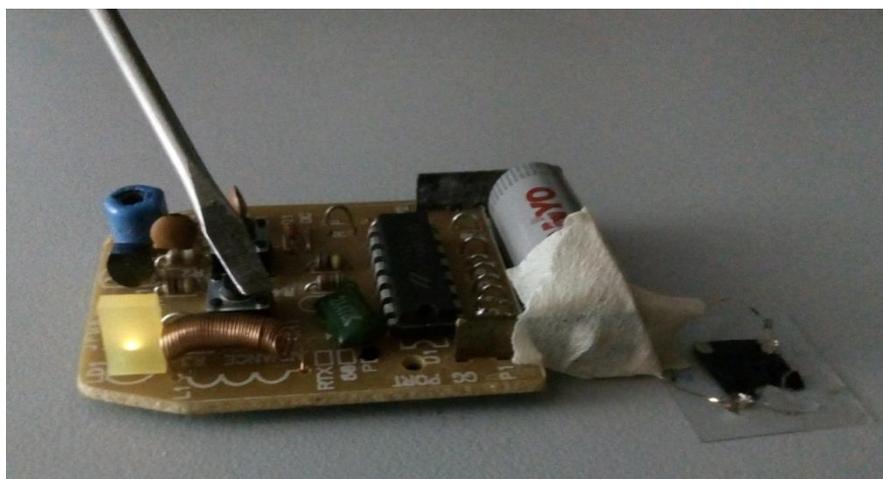
#### v) Possíveis aplicações para os filmes de PMMA/NTCPM

Os resultados de condutividade elétrica obtidos encontram-se em uma faixa típica para aplicações em filmes finos condutores e eletrodos elásticos conforme apresentado na Figura 3, Capítulo 2 (MA et al., 2010; MACDIARMID, 2001). Pode-se, por exemplo, propor alternativas de eletrodos e contatos elétricos de pilhas, que utilizam ligas metálicas. Um experimento simples para verificar essa possibilidade é apresentado na Figura 39, em que foram isolados os eletrodos metálicos de um circuito elétrico, de modo que o contato elétrico com a fonte de CC (bateria de 1,5 V) fosse feito através do filme semicondutor de PMMA/NTCPM (obtido no ensaio 2). Na Figura 39-a, o circuito está aberto e a lâmpada não acende; fechando-se o circuito com o filme do nanocompósito polimérico conectado aos fios elétricos (Figura 39-b), a lâmpada acendeu.

**Figura 45. Filme condutor (ensaio 2) empregado para fechar o circuito elétrico (A) e acender a lâmpada (B).**



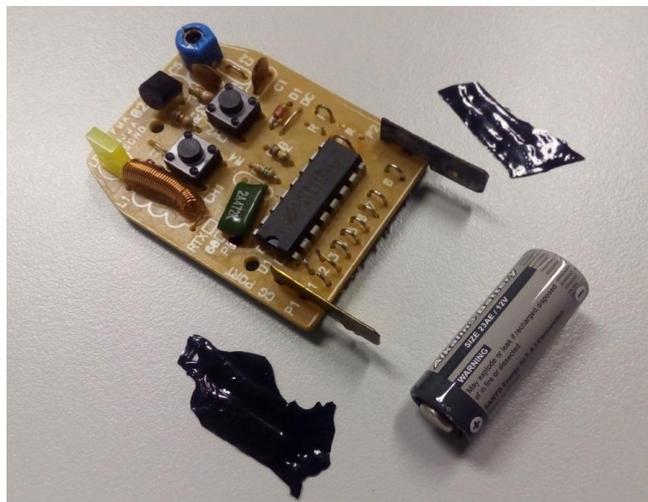
A



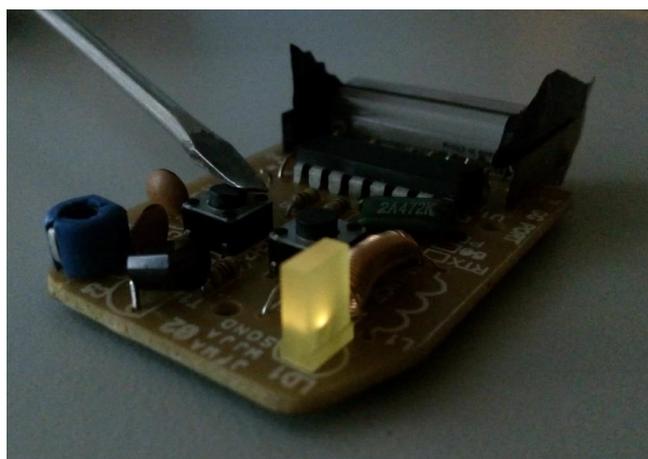
B

O filme de nanocompósito referente ao ensaio 9 também foi testado (Figura 46), porém diretamente entre os eletrodos e a bateria, sem usar fios elétricos para contato. Novamente a lâmpada acendeu. Além de redução de custos, a substituição de contatos metálicos por contatos feitos de nanocompósitos poliméricos aumentaria a vida útil do equipamento, uma vez que os metais utilizados podem sofrer oxidação (Figura 46 C).

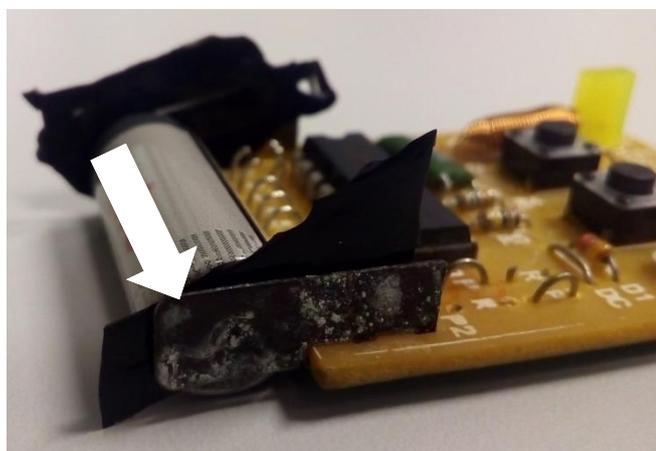
**Figura 46. Filme condutor (ensaio 9) (A) empregado diretamente para fechar o circuito elétrico e acender a lâmpada (B) e oxidação dos contatos elétricos metálicos convencionais (C).**



A



B



C

Conforme apresentado no Capítulo 2 (seção 2.2.2), outra aplicação bastante promissora é o uso de filmes condutores finos e transparentes em eletrodos de células fotovoltaicas em substituição ao óxido de estanho e índio (ITO), material que encarece tais dispositivos. Porém, para tal finalidade, ainda há necessidade de otimizar a condutividade elétrica alcançada, bem como produzir filmes finos (dezenas de  $\mu\text{m}$ ) e que sejam transparentes (DETTLAFF-WEGLINKOWSKA et al., 2006; DU PASQUIER et al., 2005; MOON et al., 2005; PAREKH et al., 2007; ROWELL et al., 2006; SCHMIDT et al., 2007; ZHANG et al., 2006).

Devido ao método de preparação dos filmes empregado, tais características não foram alcançadas neste trabalho, embora tenham sido realizados estudos preliminares para obtenção de filmes finos utilizando a técnica de aspersão por *spray* (seção 4.3.4).

Em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, a técnica de *spin coating* foi estudada e resultados de transmitância e *gap* óptico mostraram-se bastante promissores (CECCI, 2013). Porém há uma grande dificuldade em manter as propriedades elétricas obtidas através do *casting* durante a deposição de filme por *spin coating*.

Uma vez que os filmes obtidos por *casting* são bastante escuros, devido à espessura, eles não foram caracterizados quanto as suas propriedades ópticas. Entretanto, as propriedades elétricas apresentadas são bons indicativos da dispersão alcançada pelo método de síntese dos nanocompósitos proposto, além de poderem ser aplicados, por exemplo, em contatos elétricos, conforme descrito.

#### vi) Considerações a respeito do volume reacional

A escolha do diâmetro da sonda é um fator importante para a sonicação de uma amostra e deve estar correlacionada ao volume a ser processado. Para uma sonda de 6 mm de diâmetro, o fabricante (QSONICA, 2016) aconselha volumes reacionais entre 10 e 50 mL. Porém, devido à baixa viscosidade do meio no início do processo, quando energia ultrassônica é aplicada, é possível que a sonicação seja efetiva mesmo para maiores volumes. A máxima potência entregue ao meio reacional, considerando-se a resistência por ele oferecida à vibração da sonda em

determinada amplitude, foi de 31 W (Tabela 11), que representa apenas 4,4% da potência máxima do equipamento (700 W). Isso é um indicativo de que a sonicação é efetiva mesmo para o volume de 100 mL utilizado.

Amostras foram sintetizadas em triplicata nas condições do ponto central (38% de amplitude e 1,5% de teor de NTCPM), porém com volume reacional total de 50 mL, de acordo com as especificações do fabricante para o diâmetro da sonda utilizada. As proporções entre solvente, MMM e AIBN foram mantidas (seção 4.2.2). Filmes foram obtidos por *casting* e suas propriedades elétricas foram avaliadas através do método de Van der Pauw.

Para verificar a efetividade da sonicação em volume de 100 mL, os valores de condutividade para 50 mL foram comparados com aqueles obtidos para os pontos centrais do planejamento fatorial (Ensaio 5, 6 e 7, Tabela 26), com 100 mL. A condutividade está relacionada com a dispersão nos NTC na matriz, que, por sua vez, relaciona-se com a efetividade da sonicação. Assim, a obtenção de valores de condutividade menores para um volume de 100 mL é um indicativo que a sonicação não foi eficaz, devido ao volume utilizado maior que o indicado pelo fabricante.

Os valores de condutividade obtidos em cada ensaio, bem como a média e a estimativa por ponto da variância de uma população ( $s^2$ ) para cada grupo (50 e 100 mL) estão reunidos na Tabela 36.

**Tabela 36. Influência do volume reacional na condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM.**

100 mL	50 mL
Condutividade (S/m)	
6,03	1,38
4,31	1,28
4,13	4,28
Média	
4,82	2,31
$s^2$	
1,10	2,90

Inicialmente foi aplicado o Teste de Hartley para homogeneidade de variâncias (RODRIGUES e IEMMA, 2014), com significância de 10% ( $\alpha = 0,1$ ), e constatou-se que não há evidências de que as amostras vêm de populações com variâncias diferentes.

A seguir, as médias dos ensaios de 50 mL e 100 mL foram comparadas por meio de um teste estatístico de hipóteses. Os valores de  $t$  calculado (2,17) e  $t$  tabelado ( $t_{Tab} = t_{(4;10\%/2)} = \pm 2,13$ ) foram comparados e, uma vez que  $t_{Calc} > t_{Tab}$ , deve-se rejeitar a hipótese  $H_0$  de que as médias são iguais, isto é, há evidências de que as amostras provêm de populações com médias diferentes. Deve-se ressaltar que a amostragem foi mínima ( $n = 3$ ) e, os valores de  $t$  calculado e tabelado são muito próximos. Uma amostragem maior permitiria maior confiança de análise.

A constatação de que as médias são diferentes significa que a escolha entre um volume reacional de 50 e 100 mL interfere nos resultados de condutividade elétrica dos filmes, favorecendo essa propriedade quando o maior volume é utilizado. Isso pode ser um indicativo de que a integridade dos NTC possa ter sido comprometida a um volume menor com a mesma amplitude, reduzindo a condutividade do nanocompósito obtido.

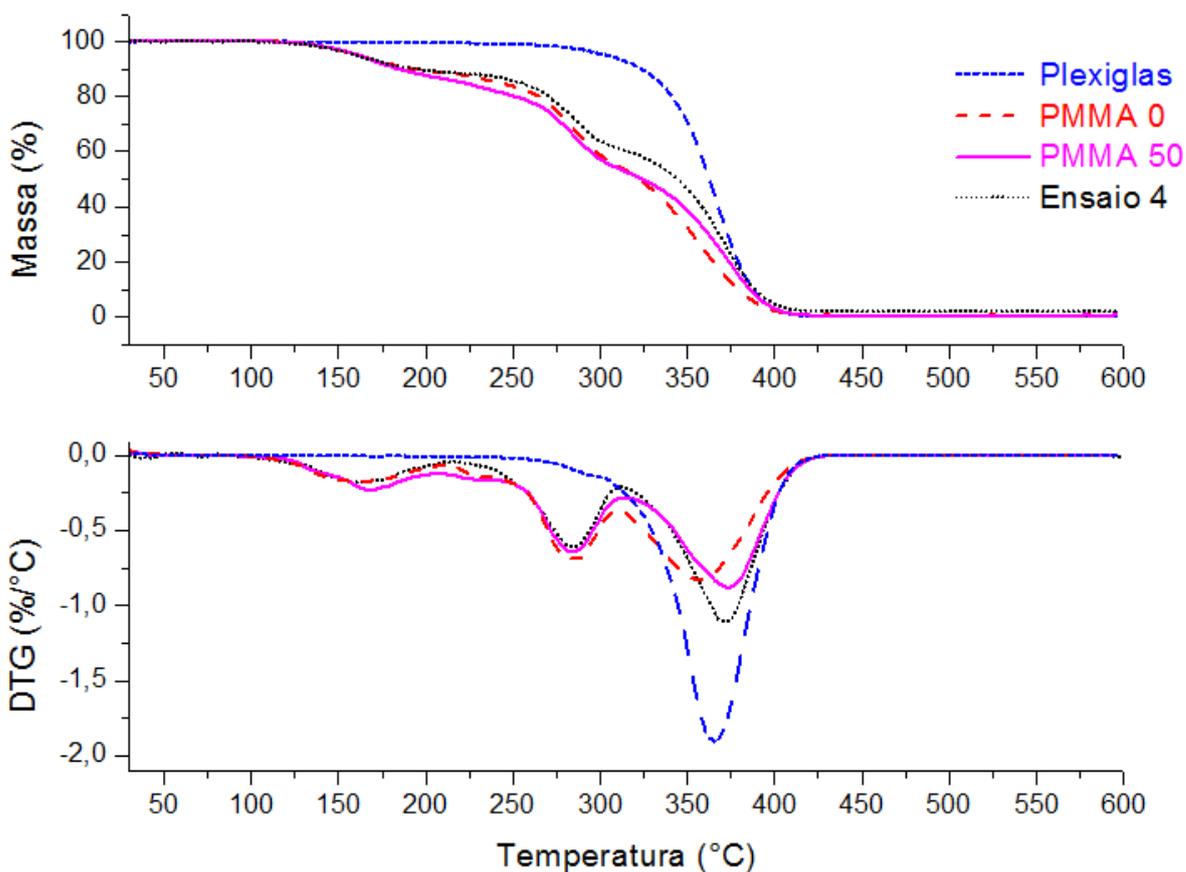
### 4.3.3 b) Análise Termogravimétrica dos Nanocompósitos de PMMA/NTCPM

Para a análise termogravimétrica, foram selecionadas as regiões dos filmes obtidos por *casting* onde a espessura e a resistividade superficial avaliadas através do método de quatro pontas colineares (instrumento de medição FPP-2000). As curvas TG e DTG das amostras de PMMA Plexiglas<sup>®</sup>, PMMA 0, PMMA 50 e ensaio 4 (2% de NTCPM e 50% de amplitude relativa) estão apresentadas na Figura 47, a título de exemplo. As curvas TG e DTG obtidas para as demais amostras estão no Apêndice 3 e apresentaram comportamento semelhante ao das amostras PMMA 50 e ensaio 4, representadas na Figura 47.

As variações de massa abaixo de 220 °C não foram consideradas nesse estudo e podem ser atribuídas a materiais voláteis aprisionados entre as cadeias poliméricas, que são liberados durante a transição vítrea, à medida que elas

amolecem (MCNEILL, 1967). Esses materiais podem incluir moléculas de solvente ou moléculas com baixa massa molar, como monômeros residuais e oligômeros. Além disso, esses resultados podem ser correlacionados com os resultados de GPC, nos quais as curvas de distribuição de massa molar apresentam-se estendidas à esquerda, provavelmente devido a moléculas com menor comprimento de cadeia. Em contrapartida, segundo Kashiwagi e colaboradores (1986), as variações de massa com pico da DTG próximo a 165 °C (com taxa de aquecimento de 2 °C/min) são decorrentes da degradação de ligações cabeça-cabeça (H-H, *head-to-head*) menos estáveis ao longo da cadeia de PMMA.

**Figura 47. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA Plexiglas®, PMMA 0, PMMA 50 e Ensaio 4 em nitrogênio a 10 °C/min.**



Acima de 220 °C, observa-se na Figura 47 um comportamento distinto entre o PMMA de controle (Plexiglas®) e as amostras de PMMA e de PMMA/NTCPM sintetizadas, quanto à intensidade da DTG próximo a 300 °C. O Plexiglas® apresenta

degradação térmica, em atmosfera de nitrogênio, a 295 °C com pouca perda de massa ou não significativa, e um segundo estágio com DTG de alta intensidade próximo a 365 °C. Já as amostras de PMMA e PMMA/NTCPM sintetizadas apresentam esses dois estágios bem definidos.

O primeiro estágio da degradação do PMMA, com pico da DTG por volta de 285 °C, deve-se à despolimerização iniciada pelas terminações das cadeias (duplas ligações, originadas por reações de terminação por desproporcionamento na polimerização). Já o segundo, com variação de massa entre 300 e 400 °C, está associado à cisão aleatória da cadeia principal (HIRATA, KASHIWAGI e BROWN, 1984; MCNEILL, 1967). Para análise da estabilidade térmica dos PMMA e nanocompósitos de PMMA/NTCPM, as temperaturas dos dois picos da DTG, onde ocorrem as máximas taxas de variação de massa, estão reunidas Tabela 37.

No caso de PMMA obtido por polimerização radicalar, como é o caso deste trabalho e também do PMMA comercial Plexiglas<sup>®</sup> utilizado como controle, esses dois estágios podem ser observados (HIRATA, KASHIWAGI e BROWN, 1984; KASHIWAGI et al., 1986; MCNEILL, 1967; PETERSON, VYAZOVKIN e WIGHT, 1999), enquanto que para um mecanismo de polimerização aniônico, por exemplo, a degradação se dá em apenas uma etapa. Isso ocorre pois as insaturações presentes nas terminações das cadeias, presentes em polímeros obtidos por polimerização radicalar, introduzem instabilidade. Já polímeros sintetizados por polimerização aniônica, não apresentam essas insaturações e são estáveis até temperaturas mais altas (MCNEILL, 1967).

Hirata, Kashiwagi e Brown (1985) estudaram a degradação térmica via TGA de um PMMA comercial, Plexiglas<sup>®</sup> G, com massa molar superior ao Plexiglas<sup>®</sup> V052 usado como controle neste trabalho. Os resultados obtidos por esses autores mostraram dois estágios de degradação do PMMA em nitrogênio, porém, no primeiro observou-se DTG de baixa intensidade próxima a 290 °C. Embora de baixa intensidade, o pico da DTG referente ao primeiro estágio de degradação do PMMA observado pelos autores apresentou-se mais evidente que o observado na Figura 47, uma vez que utilizaram taxa de aquecimento de 5 °C/min, inferior à taxa de 10 °C/min empregada neste trabalho.

As massas residuais a 590 °C observadas são apresentadas na Tabela 37. A degradação do PMMA em atmosfera de nitrogênio deixa resíduo grafitico,

como pode ser observado para as massas residuais nas amostras que não contém NTCPM. Porém é possível observar que o teor residual das amostras dos nanocompósitos estão próximos dos valores nominais utilizados de NTCPM durante a síntese. O valor negativo atribuído ao ensaio 8 não deve ser levado em consideração durante a análise dos resultados, trata-se provavelmente a um erro da análise térmica, decorrente de um tempo não suficiente para estabilização do sistema no início da análise, quando o fluxo de nitrogênio é estabelecido. A massa residual apresentada na amostra 6 também está abaixo do valor encontrado para amostras com o mesmo teor de NTC (ensaios 5, 7, 10 e 11), o que pode ser decorrente de erros da análise ou de uma não uniformidade na dispersão dos NTC ao longo do filme com seleção de uma região pouco concentrada para o experimento.

**Tabela 37. Temperaturas das máximas variações de massa e massa residual a 590 °C das amostras de PMMA e PMMA/NTCPM em N<sub>2</sub> a 10 °C/min.**

Ensaio	Teor de NTCPM (%)	Amplitude (%)	Massa residual (%)	T <sub>max1</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>max2</sub> (°C) <sup>a</sup>
Plexiglas®	0	0	0,64	295,4	365,4
PMMA 0	0	0	0,73	282,5	355,0
PMMA 26	0	26	0,11	285,1	371,6
PMMA 38	0	38	0,44	282,8	375,3
PMMA 50	0	50	0,78	283,3	373,3
1	1	26	1,24	282,6	372,6
2	2	26	1,97	285,0	372,5
3	1	50	1,29	287,6	372,6
4	2	50	2,05	285,0	370,0
5	1,5	38	1,93	283,5	371,0
6	1,5	38	0,92	282,6	372,6
7	1,5	38	1,97	282,5	372,5
8	0,8	38	-	281,3	367,1
9	2,2	38	1,99	283,9	367,2
10	1,5	21	1,19	283,9	369,5
11	1,5	55	1,16	283,9	372,0

<sup>a</sup> T<sub>max1</sub> e T<sub>max2</sub> são as temperaturas máximas do 1º e 2º estágios estudados, respectivamente.

Os efeitos do teor de NTCPM e da amplitude do ultrassom nas temperaturas de máximas taxas de variação de massa ( $T_{max1}$  e  $T_{max2}$ ) dos nanocompósitos (ensaios 1 a 11) foram avaliados através do *software* Statistica com 90% de confiança e estão apresentados nas Tabelas 38 e 39.

**Tabela 38. Coeficientes de regressão para a temperatura de máxima taxa de degradação do primeiro estágio ( $T_{max1}$ ).**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	282,87	0,91	312,35	<0,0001	281,05	284,70
Teor de NTCPM (L)	0,46	0,56	0,82	0,4498	-0,66	1,57
Teor de NTCPM (Q)	0,33	0,66	0,49	0,6444	-1,01	1,66
Amplitude (L)	0,62	0,56	1,12	0,3135	-0,50	1,74
Amplitude (Q)	0,96	0,66	1,45	0,2071	-0,38	2,30
Teor de NTCPM x Amplitude	-1,23	0,78	-1,57	0,1768	-2,81	0,35

**Tabela 39. Coeficientes de regressão para a temperatura de máxima taxa de degradação do segundo estágio ( $T_{max2}$ ).**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	372,04	1,29	288,65	0,0000	369,44	374,63
Teor de NTCPM (L)	-0,32	0,79	-0,40	0,7061	-1,91	1,28
Teor de NTCPM (Q)	-1,69	0,94	-1,80	0,1323	-3,60	0,21
Amplitude (L)	0,13	0,79	0,16	0,8768	-1,46	1,72
Amplitude (Q)	0,12	0,94	0,12	0,9061	-1,78	2,02
Teor de NTCPM x Amplitude	-0,61	1,12	-0,54	0,6096	-2,86	1,64

Nas duas análises, as variáveis estudadas, considerando-se os termos lineares, quadráticos e a interação entre elas, não foram significativas na faixa estudada. Isto é, os p-valores são superiores a 0,1; todos os intervalos de confiança contêm o valor zero; como  $t_{5;10\%/2} = \pm 2,02$ , os valores de  $t_{\text{Calc}}$  estão dentro do intervalo  $-2,02 \leq t_{\text{Calc}} \leq 2,02$ .

Embora o efeito das variáveis estudadas não tenha sido estatisticamente significativo entre os nanocompósitos (ensaios 1 a 11), um aumento de cerca de 15 °C na  $T_{\text{max}2}$  foi observado com o uso do ultrassom em todos os casos, com e sem NTCPM, ao compará-los com o PMMA 0 (amostra sem ultrassom). Isto é, independente de qual a amplitude utilizada, considerando-se a faixa de valores avaliada no planejamento experimental, o ultrassom contribuiu para o aumento da temperatura de máxima taxa de variação de massa do segundo estágio de degradação térmica, associado à cisão aleatória das cadeias.

McNeil (1997) estudou o efeito da massa molar numérica média ( $M_n$ ) na estabilidade térmica do PMMA preparado por polimerização radicalar. No segundo estágio de degradação, que ocorre acima de 300 °C, observou-se menor temperatura de máxima variação de massa,  $T_{\text{max}}$ , para massas molares superiores. O deslocamento na posição de  $T_{\text{max}2}$  para amostras com diferentes massas molares é uma consequência do mecanismo de degradação, associado à cisão aleatória das cadeias poliméricas. Esse comportamento em função de  $M_n$  também foi observado por Kashiwagi e colaboradores (1986) durante a degradação acima de 300 °C, em atmosfera de nitrogênio, para o PMMA obtido por polimerização radicalar.

Os resultados de massas molares obtidos por GPC (seção 4.3.2) estão de acordo a teoria abordada por McNeill (1997) para o segundo pico, uma vez que as amostras de PMMA sintetizadas na presença de ultrassom apresentaram uma redução do valor da massa molar numérica média ( $M_n$ ) em relação ao PMMA sintetizado sem ultrassom (PMMA 0) e  $T_{\text{max}2}$  deslocado para maiores valores (Figura 48).

Embora as massas molares dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM não tenham sido avaliadas, é possível, a partir dessa teoria, supor uma tendência. Na Figura 49 estão as curvas de DTG para os nanocompósitos (ensaios 1 a 11) em comparação com as amostras de PMMA 0 e PMMA 50. Para facilitar a visualização, as amostras de PMMA 26 e 38 não estão representadas, pois são bastante

próximas da curva de DTG do PMMA 50. Acima de 300 °C, os picos da DTG dos nanocompósitos ocorrem em temperaturas acima da reportada para o PMMA 0, indicando menores massas molares. De fato, isso é esperado, devido aos efeitos do ultrassom na redução da  $M_n$  (seção 4.3.2). As  $T_{max2}$  dos nanocompósitos aproximam-se da observada para o PMMA 50, porém, alguns Ensaio, apresentam deslocamentos para menores valores de temperatura em relação ao PMMA 50, que, embora pouco significativos, podem sugerir que os NTC participam da reação de polimerização, contribuindo para aumentar a massa molar dos nanocompósitos (JIA et al., 1999; PARK et al., 2003). Segundo resultados obtidos por Park e colaboradores (2003), citados na seção 4.3.2, há um aumento de  $M_n$  de 50.000 para 62.000 com a incorporação de 0,1% em massa de NTCPM ao PMMA.

**Figura 48. O efeito da massa molecular numérica média ( $M_n$ ) nas curvas DTG da decomposição térmica das amostras de PMMA obtidas por polimerização radicalar: PMMA 0 ( $M_n = 46.305$ ); PMMA 26 ( $M_n = 31.058$ ); PMMA 38 ( $M_n = 34.276$ ) e PMMA 50 ( $M_n = 35.017$ ).**

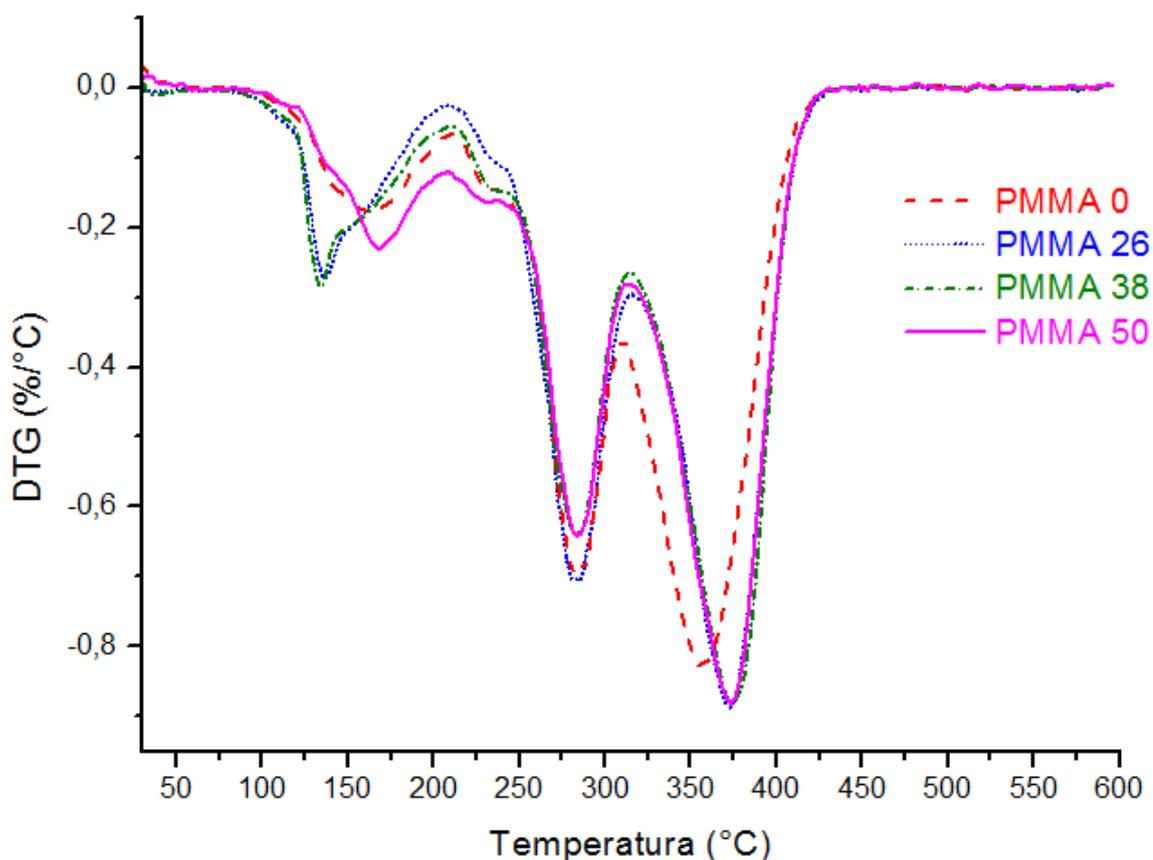
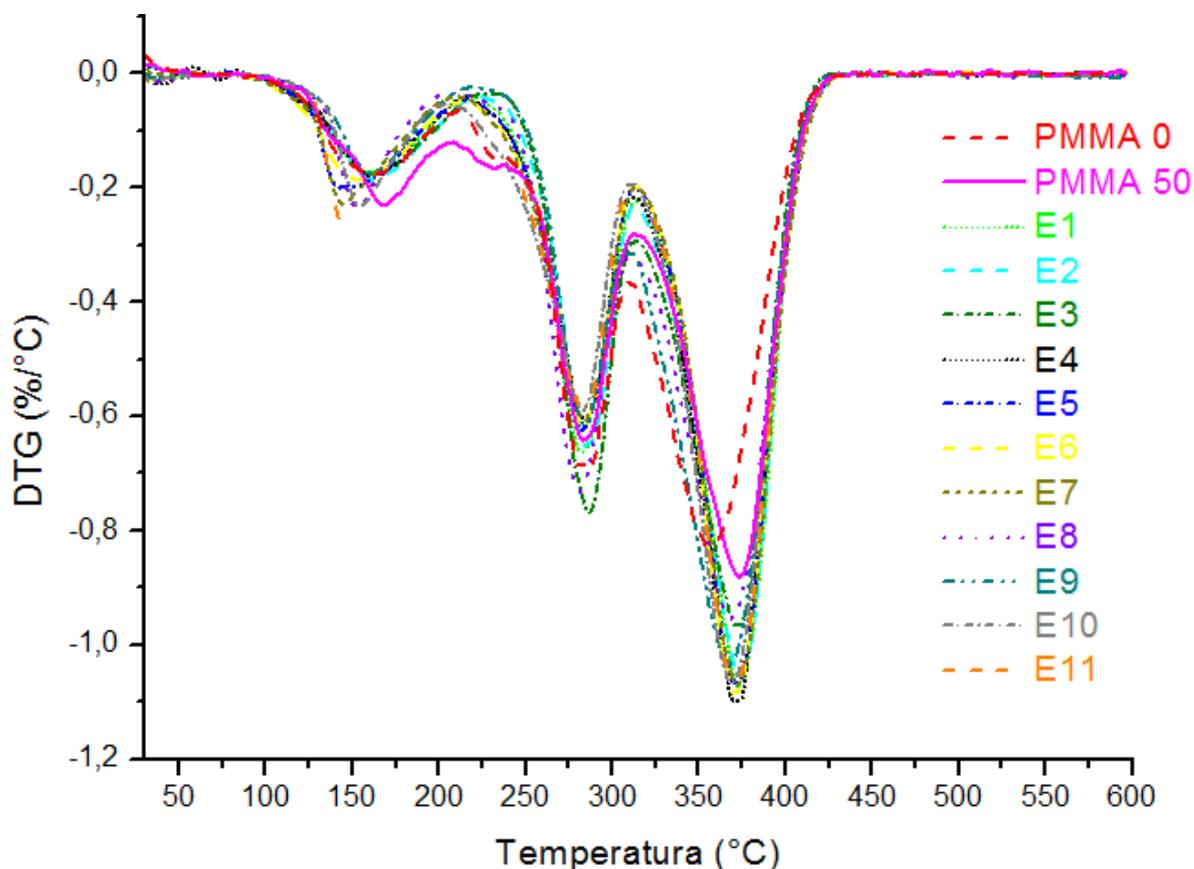


Figura 49. Curvas DTG da decomposição térmica das amostras de PMMA e PMMA/NTCPM obtidas por polimerização radicalar.



#### 4.3.3 c) Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - ATR)

Foi utilizado um equipamento de FTIR com acessório de refletância total atenuada (ATR) e cristal de ZnSe para obtenção de espectros de absorção no infravermelho de boa qualidade dos filmes poliméricos, para os quais um contato físico perfeito com a superfície do cristal deve ser estabelecido. O acessório ATR é bastante prático e rápido, além de não destruir a amostra e dispensar preparação

prévia da amostra. A profundidade efetiva de penetração,  $d_p$ , sobre as amostras é dada pela Equação (23) (KAWANO, 2007).

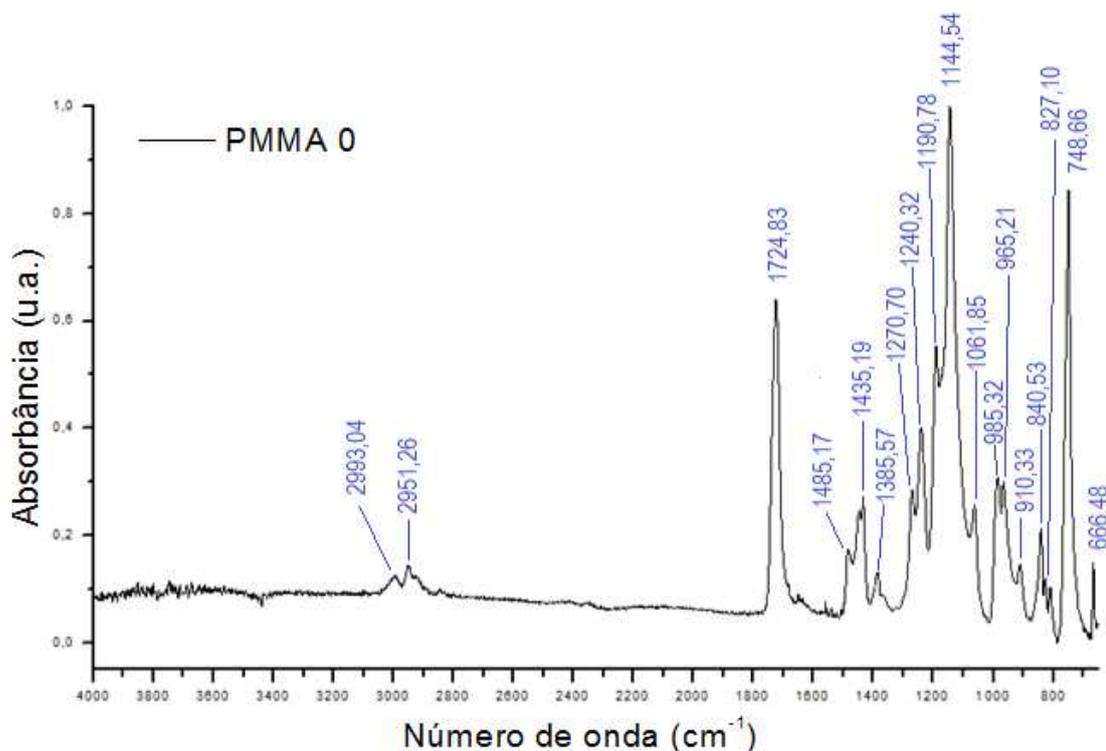
$$d_p = \frac{1}{2\pi\tilde{\nu}\eta_c\sqrt{\text{sen}^2\theta - \eta_{sc}^2}} \quad (23)$$

Na Equação (23),  $\tilde{\nu}$  refere-se ao número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ );  $\eta_c$  é o índice de refração do cristal, nesse caso 2,4;  $\theta$  é o ângulo de incidência e  $\eta_{sc}$  é a razão entre o índice de refração da amostra e do cristal. Há uma relação inversamente proporcional entre  $d_p$  e o número de ondas, isto é, na região de número de ondas menor, a  $d_p$  será maior e a banda mais forte; já na região de número de ondas maior,  $d_p$  será menor e a banda mais fraca. Para uma amostra de PMMA (índice de refração de 1,49) e ângulo de incidência de  $42^\circ$ , a profundidade efetiva de penetração é de  $1,5 \mu\text{m}$  a  $1.724 \text{ cm}^{-1}$  e de  $3,5 \mu\text{m}$  a  $750 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 50 apresenta o espectro FTIR obtido para o filme de PMMA 0. As bandas observadas em  $2.993$  e  $2.951 \text{ cm}^{-1}$  são associadas a estiramentos de C-H alifáticos. Em  $1.724 \text{ cm}^{-1}$  aparece a banda correspondente ao estiramento do grupo carbonila (C=O) de ésteres de acrilatos (DUAN et al., 2008; LIU et al., 2009; O'REILLY e MOSHER, 1981).

Os éteres apresentam forte absorção no infravermelho na região  $1.300$  a  $1.150 \text{ cm}^{-1}$ , com múltiplas bandas, devido aos estiramentos relativos às ligações C-C, C-O e O-C (próximas à carbonila). Uma segunda banda é observada próxima de  $1.060 \text{ cm}^{-1}$  para grupos O-CH<sub>3</sub>, também devido ao estiramento da ligação O-C. O grupo O-CH<sub>3</sub> apresenta também uma banda característica, próxima a  $1.435 \text{ cm}^{-1}$  no espectro apresentado, que pode ser atribuída às deformações angulares simétricas das ligações C-H do grupo metila. (VIEN et al., 1991). A banda que aparece em  $1.385 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída às deformações simétricas das ligações C-H do grupo metila ligado ao carbono  $\alpha$  ( $\alpha$ -CH<sub>3</sub>). As bandas de absorção em  $1.485$ ,  $1.435$ ,  $1.385$ ,  $1.240$  e  $1.270 \text{ cm}^{-1}$  são características de PMMA sindiotático (O'REILLY e MOSHER, 1981).

Figura 50. Espectro FTIR-ATR na região de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  do filme de PMMA 0.



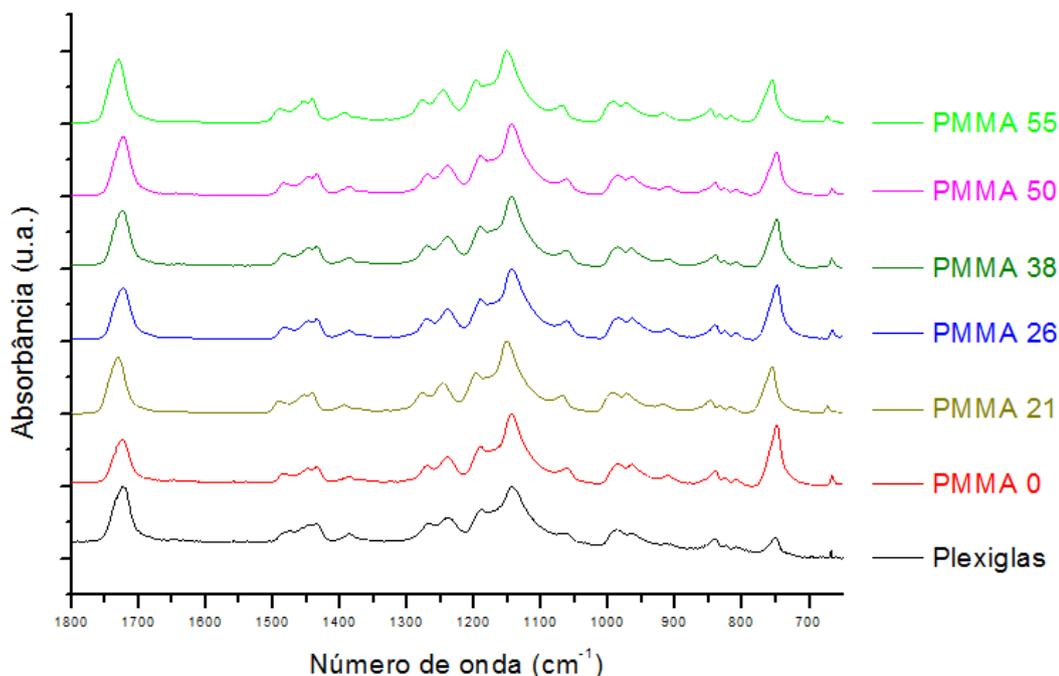
As bandas de 985 e 965 também são características da absorção do PMMA sindiotático e estão associadas à rotação do grupo metila ligado ao oxigênio e ao carbono  $\alpha$ , respectivamente (O'REILLY e MOSHER, 1981).

A banda de absorção observada em 748-749  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às deformações planares (rotação) do grupo metila (DUAN et al., 2008; O'REILLY e MOSHER, 1981), bem como ao estiramento das ligações C-C da cadeia principal (O'REILLY e MOSHER, 1981; WILLIS, ZICHY e HENDRA, 1969). De acordo com O'Reilly e Mosher (1981), no caso do PMMA isotático, ela aparece por volta de 759  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto para o PMMA sindiotático, em 749  $\text{cm}^{-1}$ .

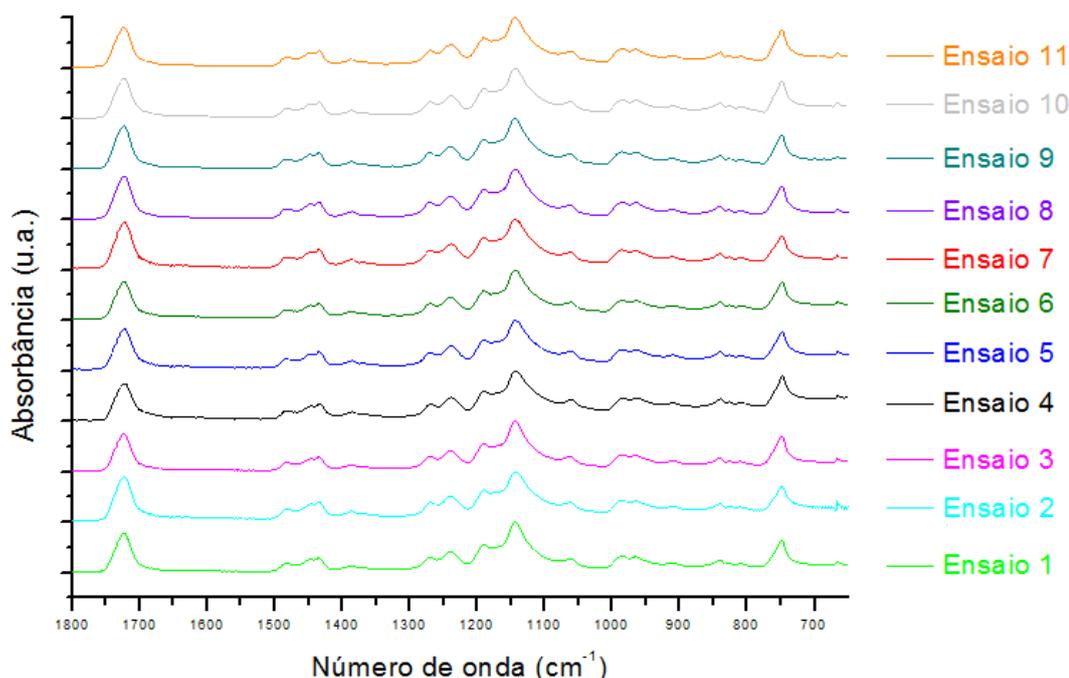
Ao comparar os espectros obtidos para as amostras de PMMA sintetizadas e do PMMA de controle (Plexiglas<sup>®</sup>), apresentados na Figura 51, na região de 1.800 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , nota-se que, nas amostras de PMMA sintetizadas, o pico que aparece em 749  $\text{cm}^{-1}$  torna-se mais intenso quando comparado ao pico da carbonila (próximo a 1.724  $\text{cm}^{-1}$ ), por exemplo. Nos espectros referentes às amostras dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM, na região de 1.800 a 650  $\text{cm}^{-1}$

(Figura 52), também apresentaram a banda em  $749\text{ cm}^{-1}$  bastante intensa quando comparada à banda da carbonila, comportamento diferente do PMMA Plexiglas®.

**Figura 51. Comparação entre os espectros de absorção FTIR-ATR das amostras de PMMA sintetizadas e Plexiglas, na região de  $1.800$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .**



**Figura 52. Comparação entre os espectros de absorção FTIR-ATR das amostras de PMMA/NTCPM dos Ensaios 1 a 11, na região de  $1.800$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ .**



Através da comparação entre as intensidades de determinadas bandas de absorção do espectro no infravermelho, é possível verificar a quantidade relativa de uma dada ligação química ou grupo funcional presentes no PMMA ou nos nanocompósitos. Deste modo, as intensidades das bandas referentes à carbonila (C=O) foram obtidas ( $I_1$ ), utilizando como linha base a ligação entre os pontos do espectro referentes a 1.767 e 1.660  $\text{cm}^{-1}$ . No caso do estiramento C-O-C ( $I_2$ ), utilizou-se linha base obtida a partir de 1178 e 1082  $\text{cm}^{-1}$ ; e entre 787 e 686  $\text{cm}^{-1}$  para a intensidade do pico por volta de 749  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_3$ ), envolvendo as vibrações do grupo -CH<sub>3</sub> e C-C da cadeia polimérica principal. Essas intensidades, assim como o número de onda correspondente e as relações  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$  estão apresentadas na Tabela 40. Por meio do estudo da relação entre as intensidades, deseja-se verificar, por exemplo, se houve um processo de degradação ou alteração estrutural nas cadeias de PMMA dos nanocompósitos.

Embora a banda em 748-749  $\text{cm}^{-1}$  esteja relacionada à combinação de vibrações do grupo metila e C-C da cadeia principal, características do PMMA, esse aumento da intensidade relativa, pode indicar a presença de ligações do C-Cl, uma vez que clorofórmio foi utilizado como solvente. Compostos halogenados absorvem em baixos comprimentos de onda e bandas na região de 850-550  $\text{cm}^{-1}$  aparecem devido à ligação C-Cl alifática, variando conforme o tipo de substituição (SILVERSTEIN, WEBSTER, e KIEMLE, 2005).

Dessa forma, a banda característica do PMMA pode estar sobreposta à do clorofórmio, por exemplo, devido à presença de moléculas do solvente aprisionadas no filme. Foi obtido o espectro FTIR do mesmo filme de PMMA 0 após um longo período (cerca de um ano), e a relação  $I_3/I_1$  obtida, foi de 0,31, corroborando a hipótese de presença de solvente residual, que volatilizou lentamente do filme.

Por outro lado, a análise de EDS (seção 4.3.3 e), também realizada após cerca de um ano da preparação das amostras, confirmou a presença de átomos de cloro nos filmes referentes aos ensaios 2 e 9. Dessa forma, não se pode descartar alguma contribuição de ligações de cloro com a cadeia polimérica na banda em 749  $\text{cm}^{-1}$ , formadas durante a polimerização. O cloro pode ter sido inserido na cadeia polimérica, por exemplo, através de reações de transferência de cadeia para o solvente. Entretanto, tais hipóteses não puderam ser confirmadas neste trabalho e,

propõe-se, em trabalhos futuros, a realização de análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS ou ESCA) em que as ligações químicas como a Cl-C são identificadas.

Deve-se ressaltar, ainda, a possibilidade dos átomos de cloro estarem ligados aos NTC, uma vez que as análises de EDS foram realizadas apenas para os nanocompósitos, ou seja, amostras de PMMA sem NTCPM não foram analisadas, o que poderia contribuir para avaliação da relação entre a intensidade da banda em  $749\text{ cm}^{-1}$  e ligações C-Cl. Espectros Raman também foram obtidos (seção 4.3.3 d), após longo período da preparação dos filmes, mas a confirmação dessas hipóteses não foi possível, uma vez que os picos relacionados às ligações C-Cl, por exemplo, podem estar confundidos com bandas características do PMMA.

**Tabela 40. Relação entre as intensidades dos picos do espectro FTIR-ATR dos PMMA e dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.**

Amostra	Banda 1 (C=O)		Banda 2 (C-O-C)		Banda 3 (CH <sub>3</sub> e C-C)		I <sub>2</sub> /I <sub>1</sub>	I <sub>3</sub> /I <sub>1</sub>
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>1</sub> (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>2</sub> (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>3</sub> (u.a.)		
Plexiglas®	1.723,57	0,74	1.141,17	0,45	750,41	0,22	0,61	0,29
PMMA 0	1.724,77	0,58	1.144,06	0,62	748,97	0,84	1,07	1,45
PMMA 21	1.723,33	0,76	1.144,06	0,61	748,97	0,63	0,81	0,84
PMMA 26	1.723,09	0,70	1.143,58	0,59	748,73	0,75	0,85	1,07
PMMA 38	1.723,09	0,74	1.144,06	0,60	748,97	0,65	0,81	0,88
PMMA 50	1.722,84	0,80	1.143,82	0,62	748,97	0,59	0,77	0,74
PMMA 55	1.723,09	0,86	1.143,58	0,60	748,97	0,58	0,69	0,67
Ensaio 1	1.722,60	0,75	1.143,82	0,60	748,73	0,51	0,79	0,68
Ensaio 2	1.722,84	0,83	1.142,86	0,51	748,73	0,46	0,61	0,55
Ensaio 3	1.722,84	0,72	1.143,82	0,59	748,73	0,55	0,83	0,77
Ensaio 4	1.722,12	0,70	1.142,86	0,52	748,00	0,53	0,74	0,76
Ensaio 5	1.722,36	0,77	1.142,86	0,52	748,25	0,51	0,67	0,65
Ensaio 6	1.722,60	0,71	1.143,58	0,55	748,49	0,50	0,77	0,70
Ensaio 7	1.722,12	0,89	1.143,10	0,52	748,73	0,48	0,59	0,54
Ensaio 8	1.722,84	0,83	1.143,34	0,58	748,73	0,54	0,70	0,66
Ensaio 9	1.723,57	0,83	1.144,06	0,57	748,97	0,51	0,69	0,62
Ensaio 10	1.723,33	0,77	1.143,82	0,56	748,73	0,55	0,73	0,71
Ensaio 11	1.723,33	0,77	1.143,58	0,56	748,73	0,57	0,73	0,75

As relações  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$  dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM, Ensaios 1 a 11, foram analisadas estatisticamente para o planejamento fatorial que estuda o teor de NTCPM e amplitude do ultrassom. Ambos fatores (termos lineares e quadráticos) e sua interação não se mostraram significativos para essas respostas com 90% de confiança. Os coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 41 para a relação  $I_2/I_1$  e na Tabela 42 para a relação  $I_3/I_1$ .

**Tabela 41. Coeficientes de regressão para a relação  $I_2/I_1$  (FTIR) dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	0,68	0,05	14,89	< 0,0000	0,59	0,77
Teor de NTCPM (L)	-0,03	0,03	-1,24	0,2710	-0,09	0,02
Teor de NTCPM (Q)	0,02	0,03	0,48	0,6488	-0,05	0,08
Amplitude (L)	0,02	0,03	0,74	0,4953	-0,04	0,08
Amplitude (Q)	0,03	0,03	1,01	0,3598	-0,03	0,10
Teor de NTCPM x Amplitude	0,02	0,04	0,63	0,5545	-0,05	0,10

**Tabela 42. Coeficientes de regressão para a relação  $I_3/I_1$  (FTIR) dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.**

Fatores	Coeficientes	Erro Padrão	t(5)	p-valor	Estimativas por intervalo (90%)	
					L. Inferior	L. Superior
Média	0,63	0,04	16,41	< 0,0000	0,55	0,71
Teor de NTCPM (L)	-0,02	0,02	-1,04	0,3463	-0,07	0,02
Teor de NTCPM (Q)	0,00	0,03	0,17	0,8686	-0,05	0,06
Amplitude (L)	0,04	0,02	1,87	0,1206	0,00	0,09
Amplitude (Q)	0,05	0,03	1,84	0,1254	0,00	0,11
Teor de NTCPM x Amplitude	0,03	0,03	0,86	0,4298	-0,04	0,10

As variáveis estudadas não foram significativas para as relações  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$  dentro do intervalo de valores estudados, porém, nota-se uma diminuição de ambas as razões nos os resultados obtidos para os nanocompósitos em

comparação com aqueles relacionados ao grupo de amostras de PMMA sintetizados com ultrassom e sem NTCPM. Foi realizado um teste estatístico para comparação das médias das relações  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$  entre esses dois grupos. Os valores médios e a estimativa por ponto da variância de uma população ( $s^2$ ) para cada grupo estão na Tabela 43.

**Tabela 43. Valores médios das relações  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$  e estimativa por ponto da variância.**

Grupo	$I_2/I_1$		$I_3/I_1$	
	PMMA 21, 26, 38, 50 e 55	Nanocompósitos (Ensaio 1 a 11)	PMMA 21, 26, 38, 50 e 55	Nanocompósitos (Ensaio 1 a 11)
Média	0,79	0,71	0,84	0,67
$s^2$	0,06	0,07	0,15	0,08

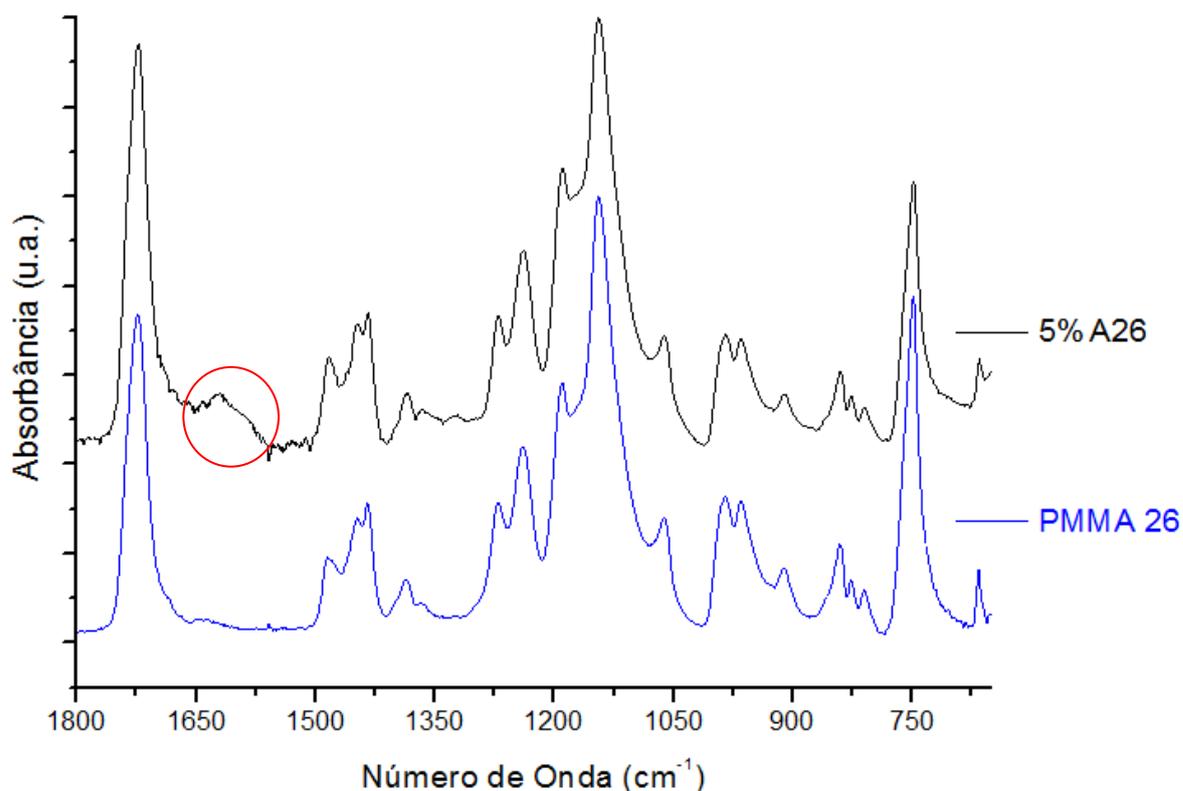
Tanto para a relação  $I_2/I_1$ , quanto para a  $I_3/I_1$  não há evidências de que as amostras provêm de populações com variâncias diferentes, com 90% de confiança. Assim, foi realizado o teste de comparação de duas médias de populações normais com variâncias iguais, constatando-se que as médias são estatisticamente diferentes. Isto é, embora a variação da amplitude não seja significativa dentro do intervalo considerado (21 a 55%), a incorporação de NTCPM, independentemente da quantidade – dentro da faixa estudada, isto é, entre 0,8 e 2,2% - gerou uma redução das relações entre bandas:  $I_2/I_1$  e  $I_3/I_1$ .

A redução das razões pode estar associada a menor intensidade de absorção das bandas 2 (C-O-C) e 3 (-CH<sub>3</sub> e C-C da cadeia principal) devido à restrição da mobilidade desses grupos pela presença de nanotubos de carbono. Já a banda 1 de referência, a carbonila, apresenta absorção geralmente bastante intensa. Entretanto, a suspeita de solvente residual interferindo na banda em 749 cm<sup>-1</sup>, prejudica essa análise no caso da relação  $I_3/I_1$ .

Jia e colaboradores (1999) observaram o aparecimento de um novo pico em 1665 cm<sup>-1</sup> nos espectros de nanocompósitos PMMA/NTCPM com 20% em massa de NTCPM ao compará-los com espectros de PMMA. Esse pico pode ser explicado pela formação de ligações C-C entre PMMA e NTCPM pela abertura das ligações  $\pi$  dos NTC pelo iniciador AIBN.

No presente trabalho, a aplicação de energia ultrassônica pôde contribuir para a abertura das ligações  $\pi$  dos NTCPM, somada ao efeito do iniciador AIBN. Entretanto, esse novo pico não foi observado nos espectros apresentados na Figura 52, provavelmente devido ao baixo teor de NTCPM utilizado (0,8 a 2,2%). Considerando-se o filme referente ao ensaio 5%A26, isto é, teor de 5% de NTCPM e 26% de amplitude relativa de ultrassom, foi constatado o aparecimento de uma nova banda de absorção por volta de  $1.620\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação entre PMMA e NTC. Essa banda está destacada na Figura 53, que compara os espectros FTIR-ATR na região de  $1800$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  das amostras PMMA 26 (sem NTCPM) e 5%A26 (contendo 5% em massa de NTCPM), ambas sintetizadas com a mesma amplitude relativa de ultrassom (26%).

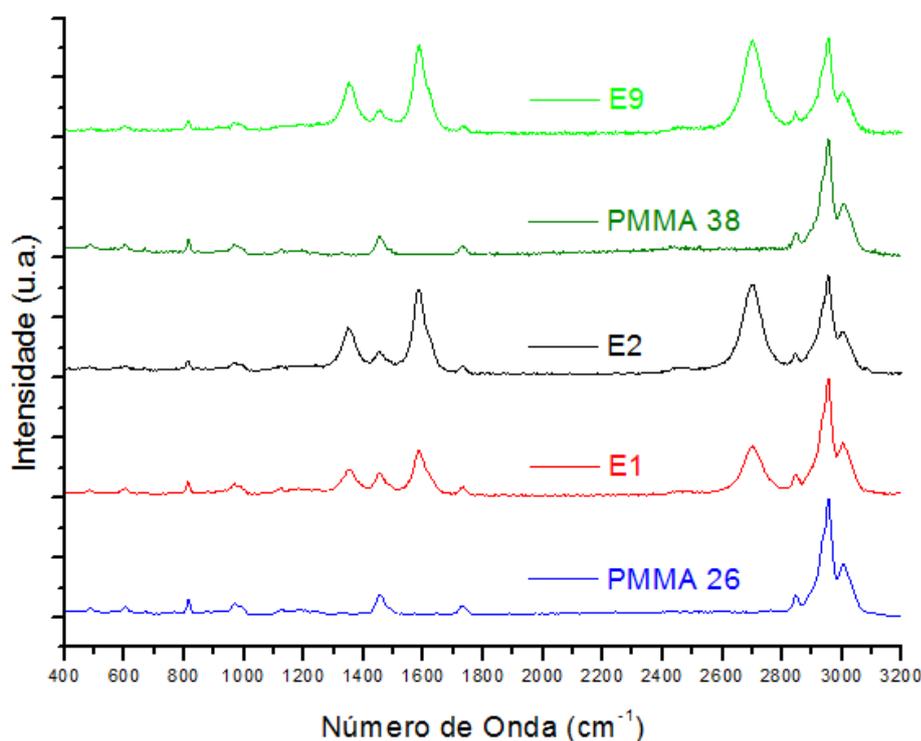
**Figura 53. Espectros FTIR-ATR das amostras de PMMA 26 (0% de NTCPM) e do nanocompósito 5%A26 (5% em massa de NTCPM), ambas sintetizadas com 26% de amplitude relativa do ultrassom.**



### 4.3.3 d) Espectroscopia Raman

Foram selecionados alguns dos filmes de PMMA e dos nanocompósitos, preparados por *casting*, para serem analisados por espectroscopia Raman, a saber: PMMA 26, PMMA 38 e dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM referentes aos ensaios 1 (1% de NTCPM e 26% de amplitude relativa do ultrassom), 2 (2% de NTCPM e 26% de amplitude) e 9 (2,2% de NTCPM e 38% de amplitude). Os espectros dessas amostras estão apresentados na Figura 54, considerando-se a média de 3 a 5 repetições. Os espectros referentes a todas as repetições estão no Apêndice 4.

**Figura 54. Espectros Raman (532 nm) das amostras PMMA 26, PMMA 38, e dos nanocompósitos PMMA/NTCPM referentes aos ensaios 1, 2 e 9.**



Com relação às bandas características do PMMA, a banda de intensidade fraca em  $604\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento simétrico das ligações C-C-O; enquanto a de  $815\text{ cm}^{-1}$ , deve-se, provavelmente, ao estiramento C-O-C; e em  $960\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ , às deformações planares (rotação) do  $-\text{CH}_3$ . Por volta de  $1.455\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda devido à deformação da ligação C-H do  $\text{O-CH}_3$  e do  $\alpha\text{-CH}_3$ . O

estiramento da ligação C=O (carbonila) provoca absorção por volta  $1.730\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $2.845$ ,  $2.955$  e  $3.001\text{ cm}^{-1}$  são referentes ao O-CH<sub>3</sub> e estiramento ligações C-H, tanto do O-CH<sub>3</sub> e quanto do  $\alpha$ -CH<sub>3</sub> e do CH<sub>2</sub> (THOMAS et al., 2008; WILLIS, ZICHY e HENDRA, 1969).

As bandas D, G e G', ao redor de  $1.350$ ,  $1.585$  e  $2.700\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, são características dos NTCPM, conforme discutido no Capítulo 3 (seção 3.3.2). A banda D é associada a presença de estruturas desordenadas (orbitais atômicos  $sp^3$ ), como defeitos estruturais, multicamadas de nanotubos (NTCPM) e carbono não cristalino; a banda G, a átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  da folha de grafeno, isto é, nanotubos perfeitos; e a banda G', também está relacionada a orbitais atômicos  $sp^2$  do carbono (DYACHOVA et al., 2013; HERBST, MACÊDO e ROCCO, 2004; HODKIEWIEZ, 2010; MÉNARD-MOYON et al., 2011; MICOLI, 2012; TOMA, 2009; WANG et al., 2014). Na Tabela 44 estão apresentadas as intensidades e número de onda no ponto de máximo obtidos para essas bandas nos nanocompósitos de PMMA/NTCPM *p*-UFMG 98, bem como a relação entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). Os resultados obtidos no Capítulo 3 para os NTCPM, antes e após o procedimento de purificação com HCl (seção 3.2.1), *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, respectivamente, também foram incluídos para comparação.

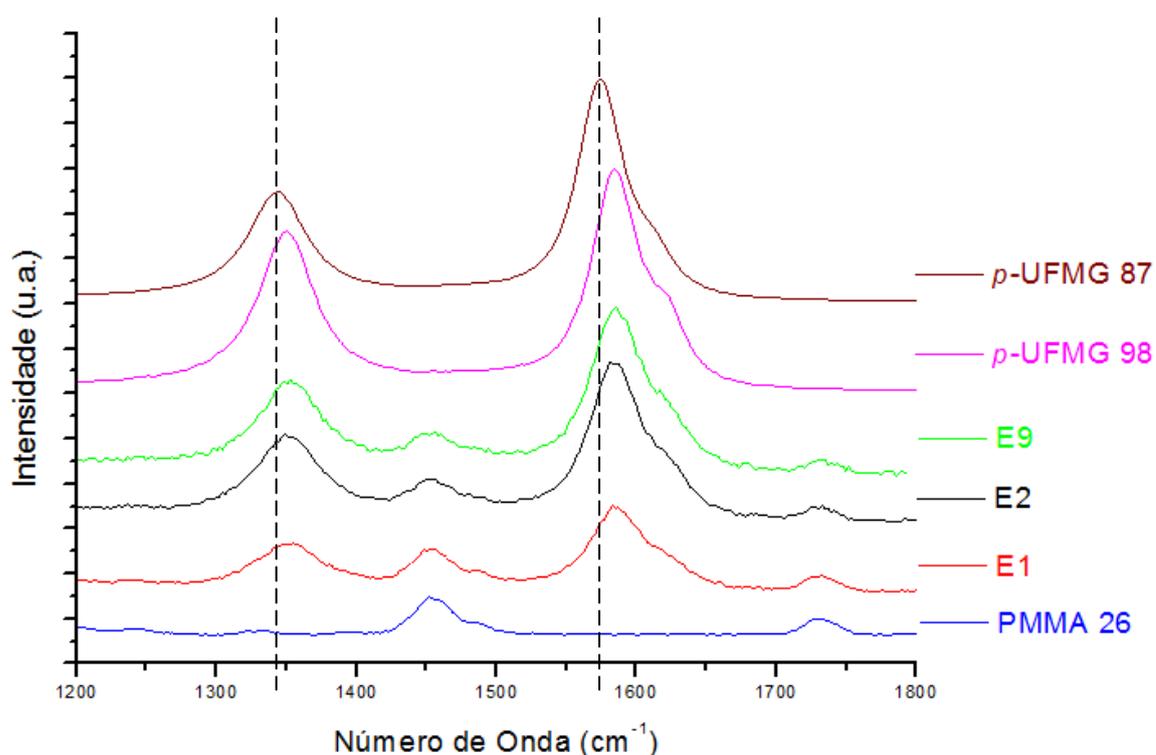
**Tabela 44. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' e relação  $I_D/I_G$  obtidos para as amostras de nanocompósitos e NTCPM (valores médios).**

Amostra	D		G		G'		$I_D/I_G$
	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	I (u.a.)	
<i>p</i> -UFMG 87	$1.344 \pm 1$	$0,50 \pm 0,04$	$1.574 \pm 2$	$1,00 \pm$	$2.684 \pm 2$	$0,80 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,04$
<i>p</i> -UFMG 98	$1.349 \pm 2$	$0,73 \pm 0,09$	$1.585 \pm 2$	$1,00 \pm$	$2.700 \pm 2$	$0,84 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,09$
Ensaio 1	$1.354 \pm 2$	$0,24 \pm 0,08$	$1.585 \pm 3$	$0,4 \pm 0,1$	$2.702 \pm 3$	$0,4 \pm 0,1$	$0,61 \pm 0,05$
Ensaio 2	$1.352 \pm 3$	$0,4 \pm 0,1$	$1.584 \pm 3$	$0,7 \pm 0,2$	$2.701 \pm 4$	$0,8 \pm 0,2$	$0,57 \pm 0,05$
Ensaio 9	$1.356 \pm 6$	$0,5 \pm 0,2$	$1.586 \pm 4$	$0,8 \pm 0,3$	$2.702 \pm 3$	$0,7 \pm 0,4$	$0,60 \pm 0,07$

Não houve variação significativa das relações  $I_D/I_G$  dos ensaios 1 e 2 para o 9 (Tabela 44), o que sugere que o aumento de amplitude relativa de 26 para 38% não contribuiu de maneira significativa para provocar danos à superfície dos NTCPM. Além disso, houve uma diminuição da razão  $I_D/I_G$  dos nanocompósitos em relação aos NTCPM *p*-UFMG 98, provavelmente devido a interações dos átomos de carbono instáveis (defeitos) dos nanotubos com a matriz de PMMA (WANG et al., 2014).

Entretanto, a banda D', isto é, o "ombro" na banda G, a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , observada no espectro do NTCPM *p*-UFMG 98 e associada aos modos de defeito, também pode ser observada para os nanocompósitos. Na Figura 55, a região do espectro dos nanocompósitos contendo as bandas D e G está destacada, em comparação com o PMMA 26 e com os NTCPM *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98.

**Figura 55. Espectros Raman (532 nm) das bandas D e G dos nanocompósitos Ensaio 1, 2 e 9 em comparação com o PMMA 26 e com os NTCPM *p*-UFMG 87 e *p*-UFMG 98, a linha tracejada destaca os deslocamentos das bandas.**

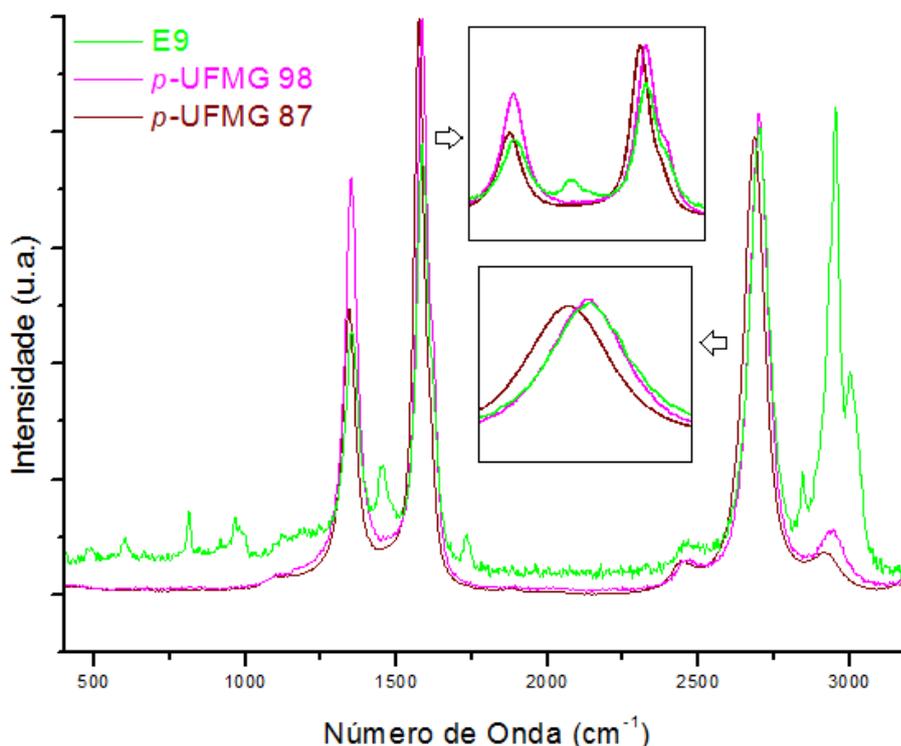


Comparando os resultados (Tabela 44) do ensaio 9 aos NTCPM *p*-UFMG 98, utilizados para síntese dos nanocompósitos, pode-se observar um deslocamento da banda G' ( $2\text{ cm}^{-1}$ ) e da banda D ( $7\text{ cm}^{-1}$ ) para maiores números de onda, enquanto que para a banda G, essa variação não foi significativa. No caso do ensaio 1, houve um deslocamento de  $5\text{ cm}^{-1}$  e  $2\text{ cm}^{-1}$  para as bandas D e G', respectivamente, em relação aos nanotubos *p*-UFMG-98; no ensaio 2 essas variações foram de  $2\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e  $1\text{ cm}^{-1}$  (banda G').

Esses resultados estão de acordo com trabalhos reportados na literatura, nos quais observaram-se pequenos deslocamentos das bandas D, G e G' para maiores números de onda, associados a um certo desemaranhamento dos NTC após a sua purificação e, também, em seus compostos poliméricos (BAKOBZA e ZHANG, 2012; J. LIU, T. LIU e KUMAR, 2005; MCNALLY et al., 2005). Assim, as cadeias poliméricas podem penetrar nos feixes de nanotubos, favorecendo sua dispersão na matriz. O deslocamento das bandas foi mais significativo nos NTCPM *p*-UFMG 98 em relação aos nanotubos antes do processo de purificação (*p*-UFMG 87), conforme apresentado na seção 3.3.2, resultando em um desemaranhamento dos feixes já na etapa anterior à síntese. Com o afastamento dos feixes alcançado na etapa de purificação, a dispersão dos nanotubos pode ter sido favorecida durante à síntese dos nanocompósitos. Assim, é plausível considerar que as moléculas do monômero de MMA possam inserir-se nos feixes de nanotubos, até com auxílio da agitação ultrassônica, e, na polimerização, o crescimento das cadeias de PMMA entre os NTCPM favoreça sua dispersão na matriz. Os espectros dos NTCPM, antes e após purificação, e do ensaio 9 estão sobrepostos na Figura 56, com destaque para as regiões das bandas D e G e da banda G'.

Embora a razão ID/IG média apresente uma variação pouco expressiva entre os nanocompósitos, um aumento da intensidade das duas bandas pode ser observado (em relação ao pico de 1450 do PMMA, por exemplo) devido ao aumento do teor de NTCPM. Esse efeito é menos significativo entre os ensaios 2 e 9, com teores próximos de NTCPM, isto é, 2 e 2,2%, respectivamente. No caso do ensaio 1 (1% de NTCPM), comparado tanto com o ensaio 2, quanto com o 9, essa variação fica mais evidente (Figura 57).

**Figura 56. Espectros Raman (532 nm) do nanocompósito de PMMA/NTCPM ensaio 9 em comparação os NTCPM *p*-UFMG 87 (não purificados) e *p*-UFMG 98 (utilizados na síntese dos nanocompósitos); nos insertos são destacados os deslocamentos das bandas.**

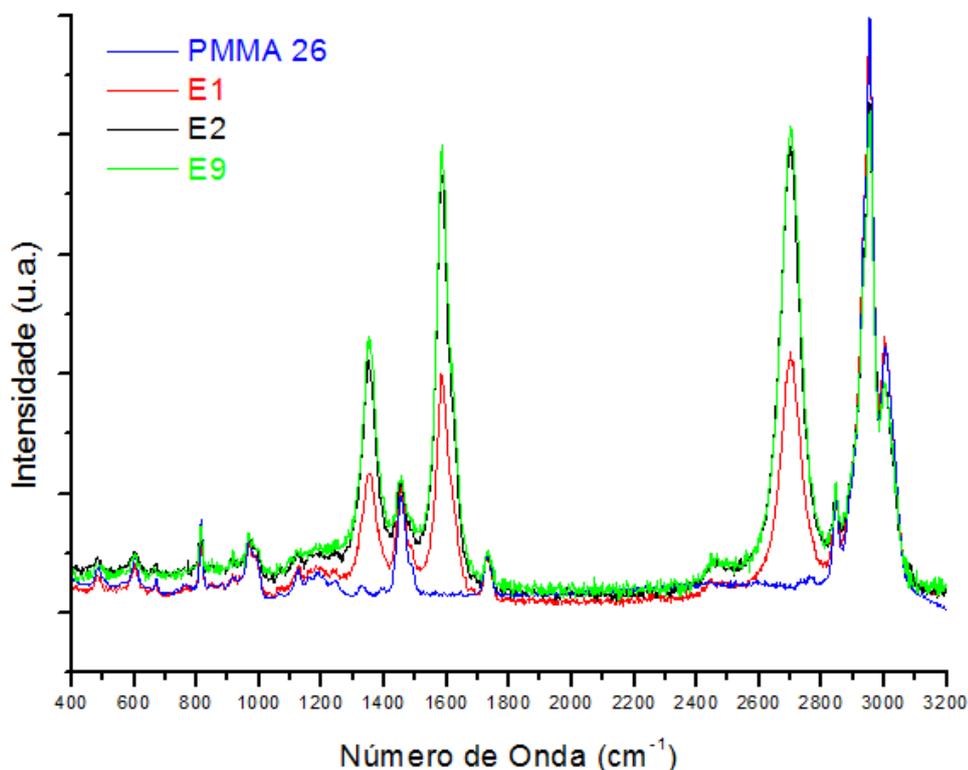


Há uma variabilidade considerável dos resultados dos nanocompósitos com relação à intensidade das bandas D, G e G', o que pode ser observado pela sobreposição dos espectros das repetições de cada Ensaio (Apêndice 4), e através dos desvios apresentados na Tabela 44. Essas discrepâncias podem estar associadas a não uniformidade das amostras ou ao efeito da matriz polimérica, deslocando os NTC. Além disso, pode haver uma contribuição da própria técnica e do equipamento<sup>1</sup>; uma vez que, considerando-se o filme de determinado ensaio, embora a intensidade das bandas D, G e G' variem entre as repetições<sup>2</sup> essa oscilação ocorre de maneira aproximadamente proporcional, resultando em relações com pequenos desvios entre as repetições, como no caso da  $I_D/I_G$ .

<sup>1</sup>As amostras de NTCPM de dos nanocompósitos foram analisadas em equipamentos de mesma marca, mas em laboratórios distintos.

<sup>2</sup>Os valores de intensidade e número de onda obtidos para cada repetição estão apresentados no Apêndice 4.

**Figura 57. Comparação entre os espectros Raman (532 nm) do PMMA 26 (26% amplitude) e dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM - ensaios 1 (1% de NTCPM, 26% de amplitude) e 2 (2% de NTCPM, 26% de amplitude) e 9 (2,2% de NTCPM, 38% de amplitude).**



#### 4.3.3 e) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Os resultados da microanálise elementar semiquantitativa dos espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) referentes aos ensaios 2 e 9, estão descritos na Tabela 45, considerando-se as duas áreas analisadas para cada filme e o valor médio. Foi detectada a presença do elemento cloro, que pode estar ligado à cadeia polimérica ou aos NTC, ou, ainda, aprisionado na forma de solvente (clorofórmio) entre as moléculas de PMMA. Conforme discutido na seção de FTIR (4.3.3 c), essas hipóteses não puderam ser confirmadas.

**Tabela 45. Análise semiquantitativa baseada em EDS dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.**

Elemento	Ensaio 2						Ensaio 9					
	Área 1		Área 2		Média		Área 1		Área 2		Média	
	% m	% a	% m	% a	% m	% a	% m	% a	% m	% a	% m	% a
C K	64,61	72,32	63,98	71,69	64,30	72,01	64,70	72,36	64,41	72,12	64,56	72,24
O K	30,95	26,20	31,72	26,68	31,34	26,34	30,95	25,99	31,17	26,20	31,06	26,10
Cl K	4,44	1,68	4,29	1,63	4,37	1,66	4,35	1,65	4,42	1,68	4,39	1,67

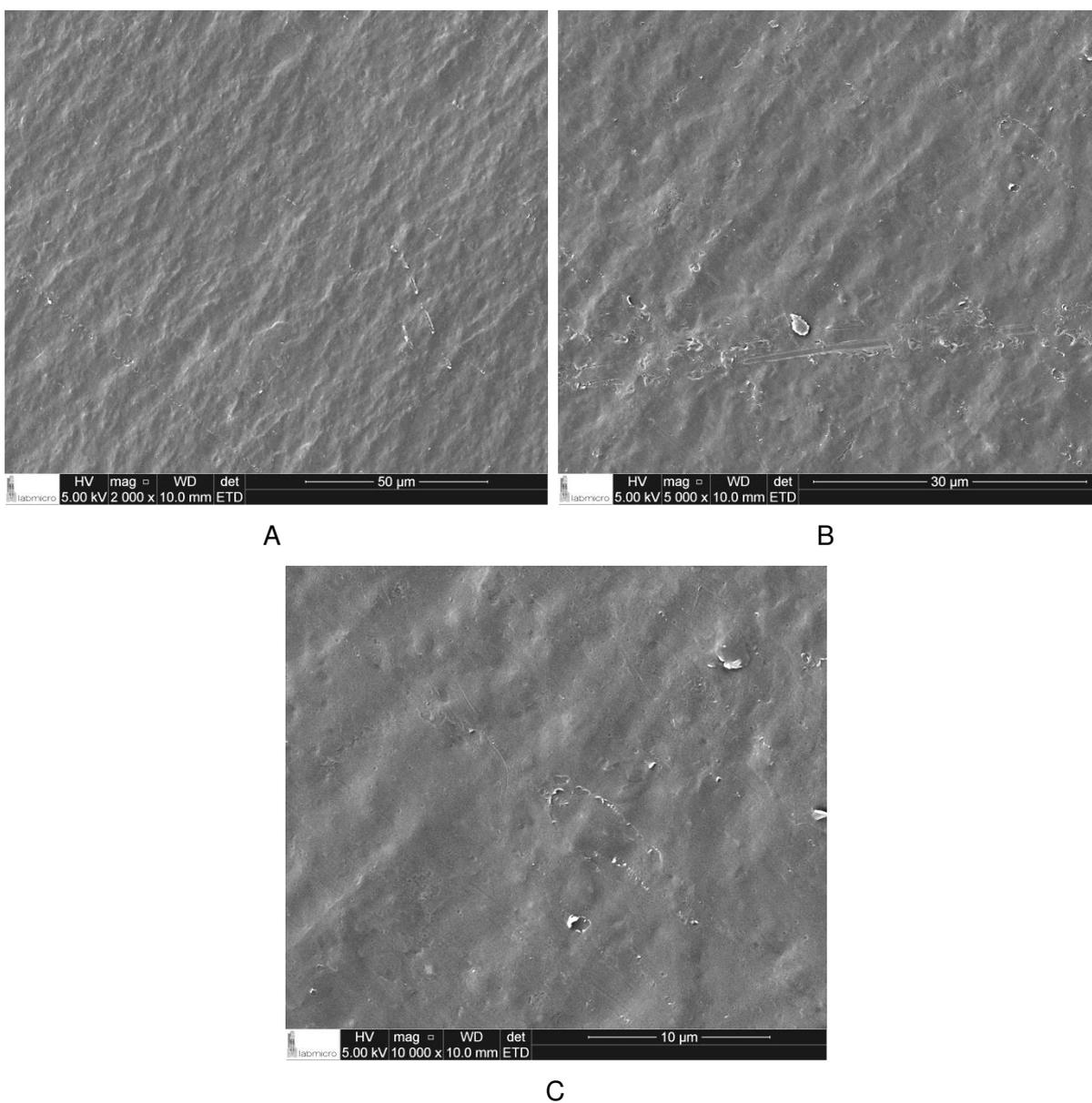
% m = % em massa; % a = % atômica

A aplicação de energia ultrassônica pode ter favorecido a inserção de átomos de cloro nas paredes dos NTCPM, devido à decomposição do solvente em radicais livres (KOSHIO et al., 2001). Além da possibilidade desses radicais reagirem com a cadeia polimérica em crescimento, podem reagir com os sítios reativos dos NTC, formados a partir da abertura das ligações  $\pi$  dos NTCPM pelo AIBN, ou associados aos defeitos introduzidos pelo fenômeno da cavitação e aqueles previamente existentes.

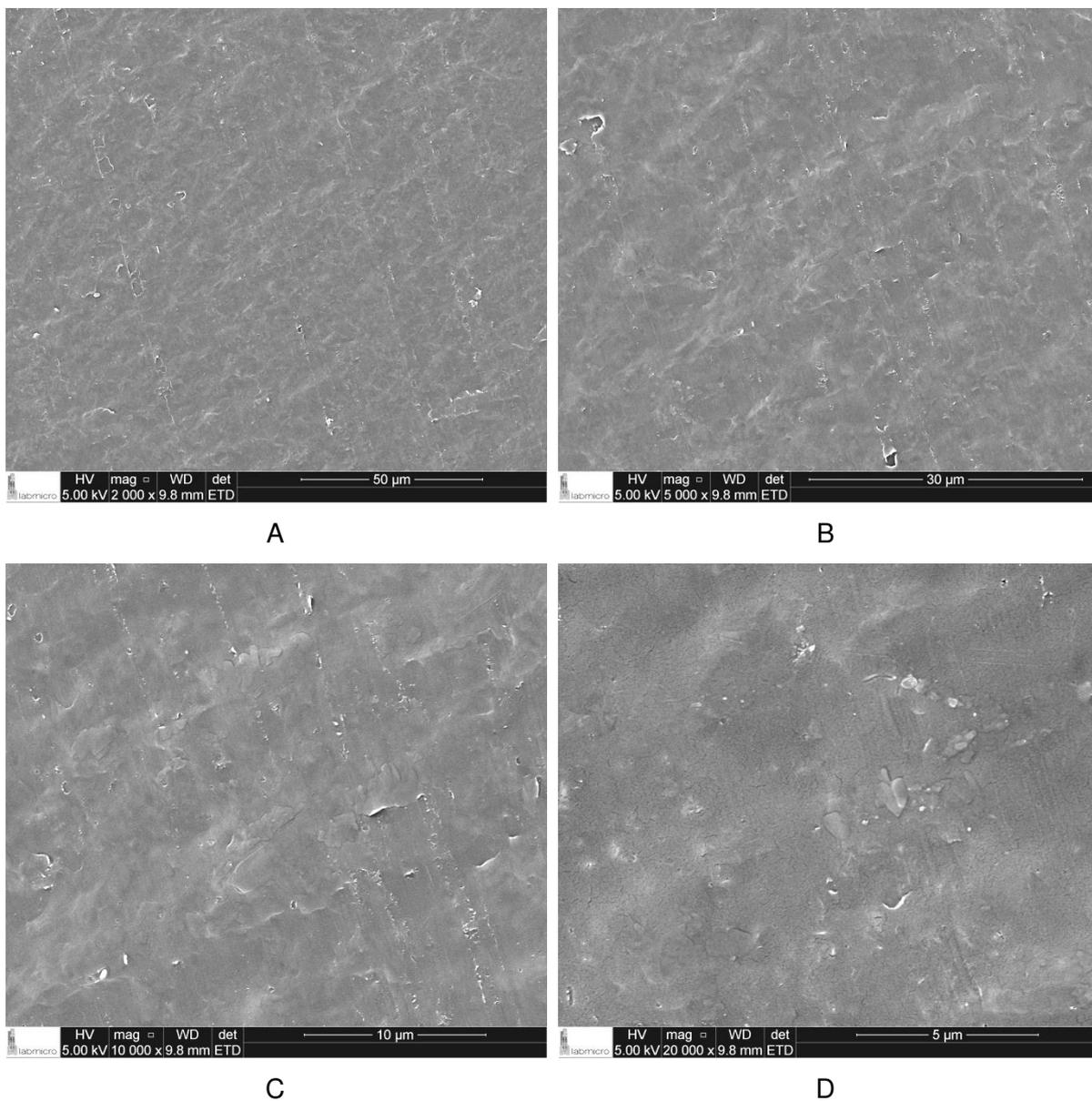
Dessa forma, o deslocamento das bandas D e G' observados nos espectros Raman dos nanocompósitos pode estar associado a alterações eletroquímicas dos nanotubos pelo efeito eletronegativo do cloro sobre os elétrons do sistema  $\pi$  conjugado dos NTCPM (MURPHY, PAPAKONSTANTINOU, OKPALUGO, 2006; RAO et al., 1997; STOBINSKI, et al., 2010). Isso pode ter contribuído para o desemaranhamento dos feixes de NTC e melhoria na sua dispersão. Embora essa hipótese não tenha sido confirmada, caso átomos de cloro de fato tenham se ligado aos NTC, as propriedades elétricas nos nanocompósitos podem ter sido favorecidas, uma vez que são reportados diversos trabalhos na literatura com NTC funcionalizados com  $\text{SOCl}_2$  e que apresentaram redução da resistividade de superfície (DETTLAFF-WEGLINKOWSKA et al., 2006; PAREKH et al., 2007; ZHANG et al., 2006).

Com o intuito de avaliar a morfologia dos filmes obtidos por *casting*, as microscopias eletrônicas de varredura das superfícies das amostras de PMMA 26 e dos nanocompósitos referentes aos ensaios 2 e 9 estão apresentadas nas Figuras 58, 59 e 60.

**Figura 58. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do PMMA 26 com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B) e 10.000 (C) vezes.**



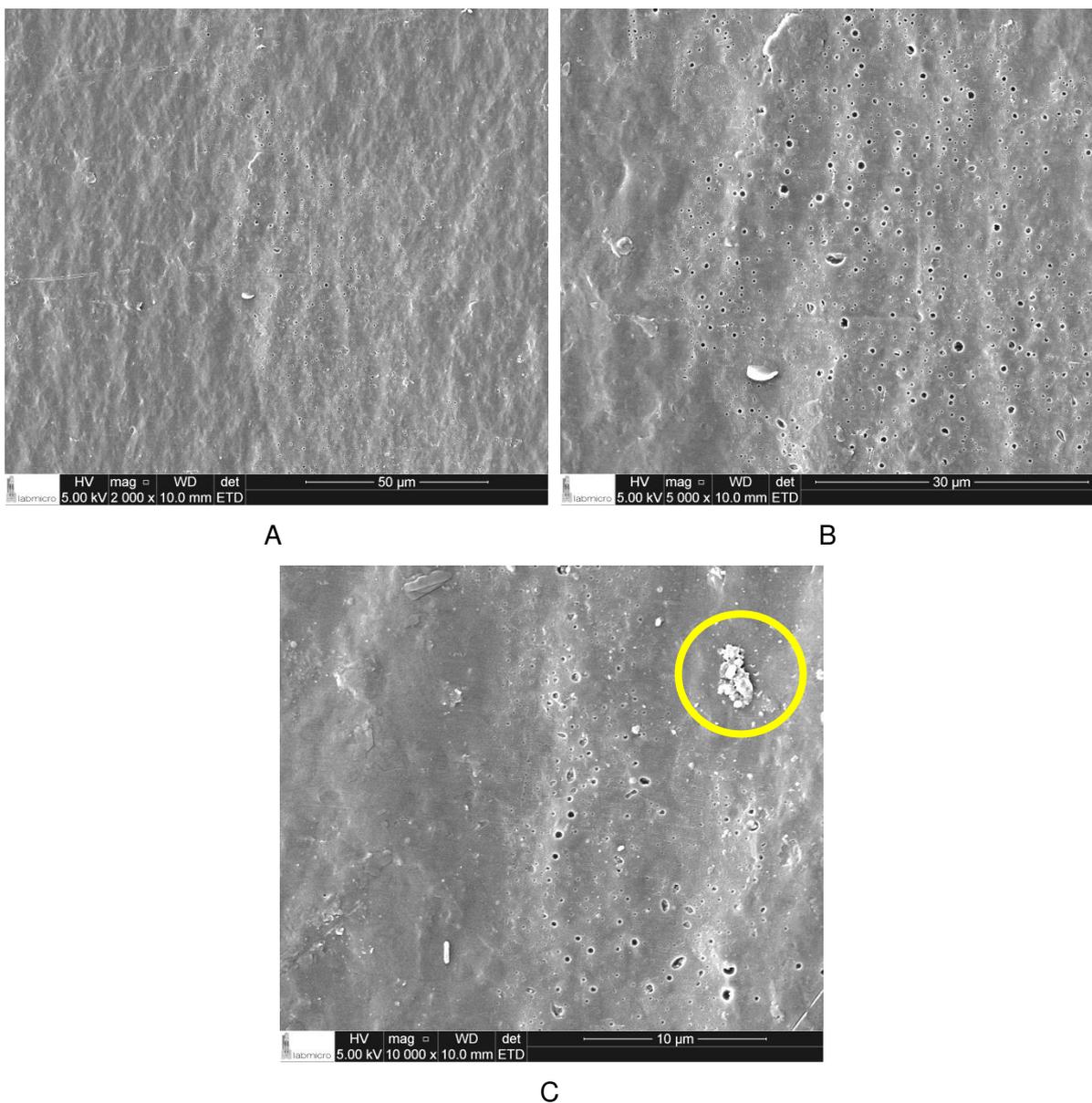
**Figura 59. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme (*casting*) de PMMA/NTCPM ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de amplitude do ultrassom) com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B), 10.000 (C) e 20.000 (D) vezes.**



São observadas algumas irregularidades nos filmes poliméricos das três amostras, inclusive na ausência de NTCPM, provavelmente devido às limitações do método de preparação dos filmes, via *casting*, utilizado. Porém, em relação à formação de aglomerações de material na superfície, não são observadas diferenças significativas nas Figuras 59 e 60 (ensaios 2 e 9, respectivamente, com NTCPM) quando comparadas com a Figura 58 (PMMA 26, sem NTCPM), com

exceção da região destacada na Figura 60 C, que poderia estar relacionada a feixes de nanopartículas concentrados.

**Figura 60. Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da superfície do filme (*casting*) de PMMA/NTCPM ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de amplitude do ultrassom) com ampliação de 2.000 (A), 5000 (B) e 10.000 (C) vezes.**



Nas micrografias da amostra 2 (Figura 59), é possível observar marcas com orientação bem definida no material, provavelmente devido à tensão de

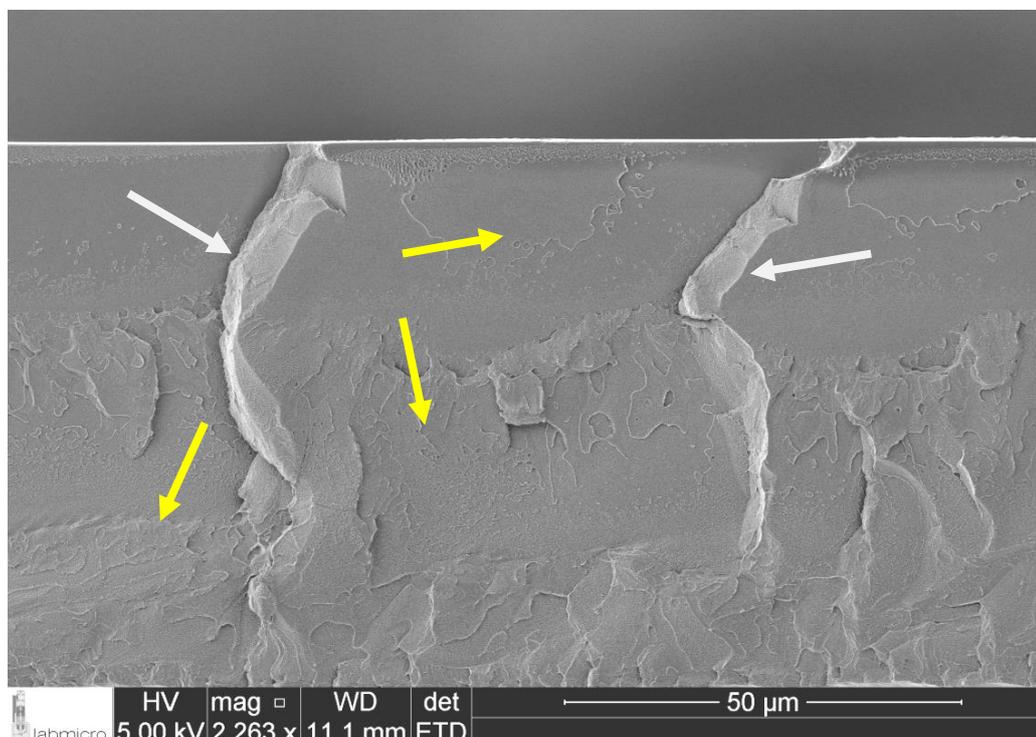
cisalhamento imposta ao espalhar o filme sobre o substrato. Na Figura 60 são observadas diversas bolhas, ocasionadas pela rápida evaporação do solvente (clorofórmio), bastante volátil. Entretanto, essas irregularidades não impediram resultados satisfatórios fossem obtidos no que diz respeito às propriedades elétricas.

A formação de bolhas pode ser evitada, por exemplo, com secagem em atmosfera saturada de clorofórmio, diminuindo a taxa de evaporação do solvente.

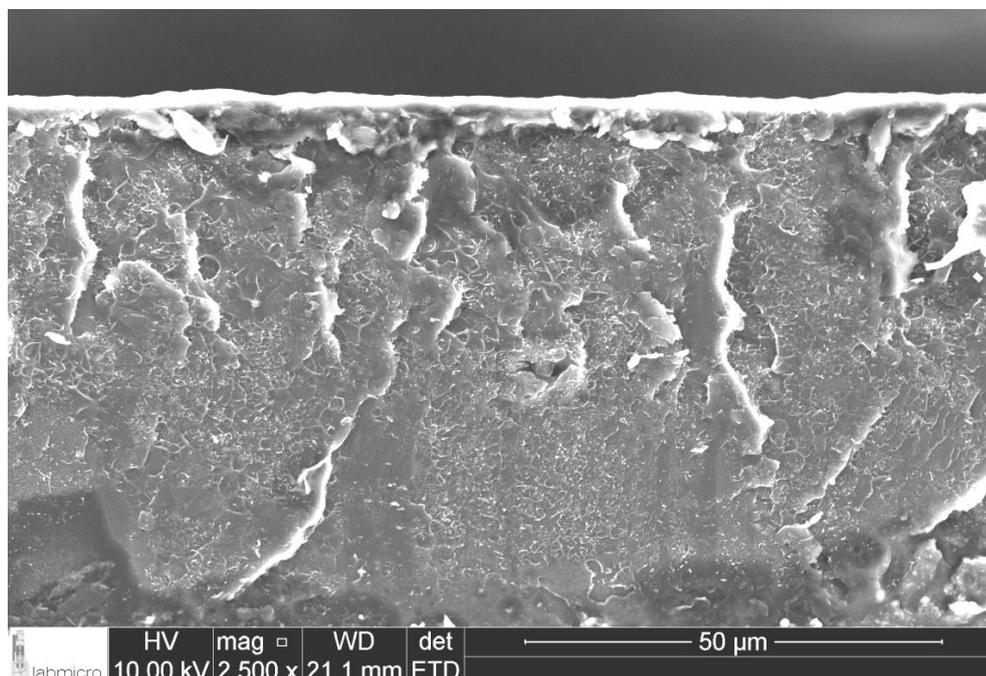
Com o objetivo de melhorar as propriedades elétricas dos nanocompósitos obtidos conforme a metodologia abordada neste trabalho, sugere-se, em trabalhos futuros, a elaboração de um planejamento fatorial de experimentos para otimizar as variáveis de preparação de filmes poliméricos associadas a uma determinada técnica. Outros métodos, como *bar coating*, *dip coating* ou impressão 3D podem ser investigados.

Os filmes do PMMA (Figura 61) e dos nanocompósitos (Figuras 62 e 63) foram observados por MEV também na região de fratura, provocada à temperatura ambiente.

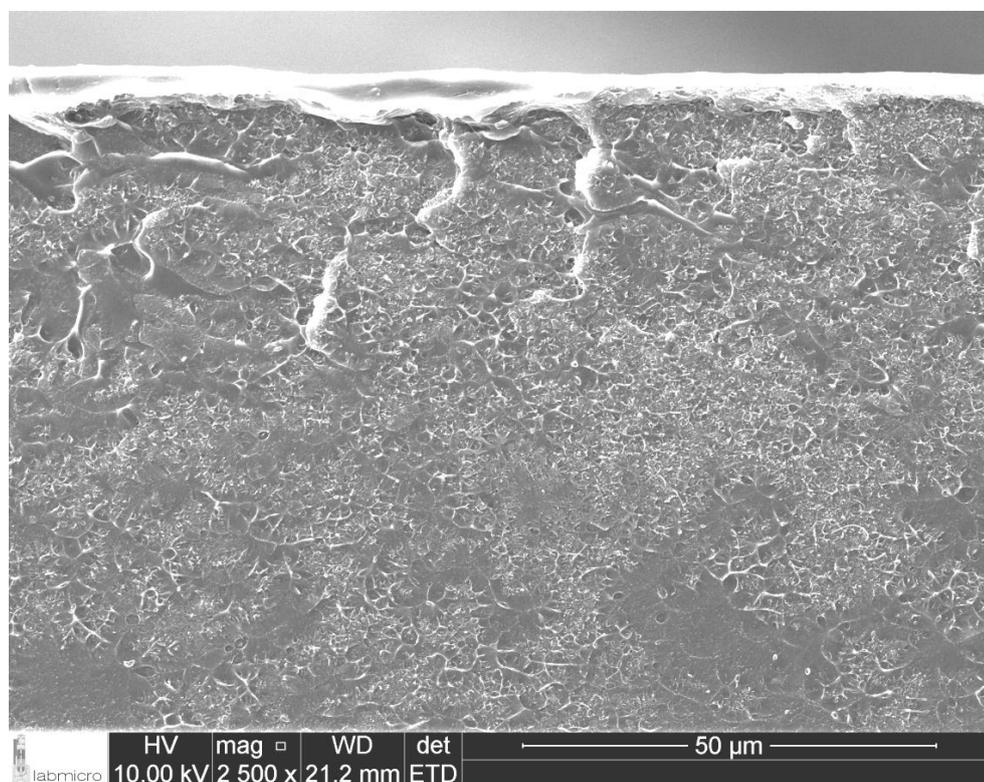
**Figura 61. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) da região da fratura do filme (*casting*) de PMMA 26.**



**Figura 62. MEV da fratura do filme (*casting*) de PMMA/NTCPM Ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de amplitude do ultrassom).**



**Figura 63. MEV da fratura do filme (*casting*) de PMMA/NTCPM Ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de amplitude do ultrassom).**

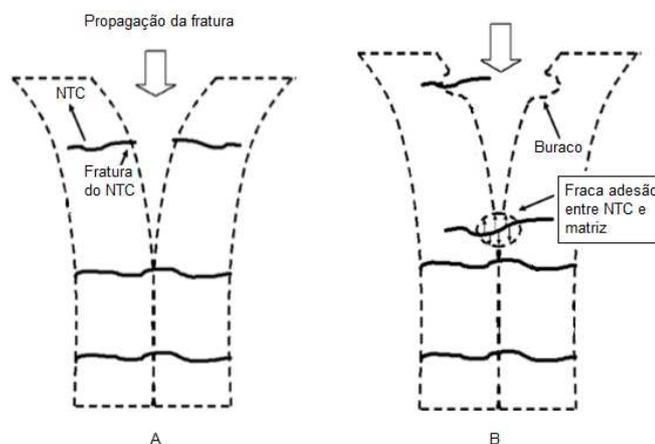


Na Figura 61, pode-se observar o comportamento do PMMA com regiões de fratura “frágil” (setas brancas) e regiões com certa deformação plástica (setas amarelas). Nas Figuras 62 e 63, essas regiões também podem ser observadas, porém há um padrão claro, em menor escala, que pode estar associado a camadas de PMMA envolvendo os NTC. Além disso, pode-se considerar certa homogeneidade nas amostras dos nanocompósitos.

Devido à adsorção do PMMA nos NTCPM, as cadeias poliméricas podem permear pelos aglomerados, auxiliadas pelo efeito do ultrassom, reduzindo o efeito das forças de Van der Waals entre as nanopartículas e promovendo sua dispersão (ZHANG et al., 2001).

Durante a fratura pode ocorrer o rompimento dos NTC ou sua retirada da matriz (*pull-out*). Esses dois comportamentos estão representados no esquema da Figura 64, no qual os nanotubos aparecem perpendiculares à direção de propagação da fratura. No primeiro caso (Figura 64 A), há uma forte adesão entre as nanopartículas e o polímero, de maneira que as tensões externas são transferidas aos nanotubos, resultando em nanocompósitos de alto desempenho. Quando essa adesão é fraca (Figura 64 B), os nanotubos atuam como defeitos, tornando-se sítios para que ocorra o *cracking*, isto é, microfibrilações da matriz polimérica (regiões de menor densidade) e que se formam onde há concentração de tensão, conduzindo à fratura do compósito (G. L. HWANG, SHIEH e K. C. HWANG, 2004; MATHUR et al., 2008; SAFADI, ANDREWS e GRULKE, 2001).

**Figura 64. Representação da fratura de um nanocompósito com rompimento dos NTC (A) e sua retirada da matriz, *pull-out* (B).**



Fonte: FRAGNEAUD, 2006 (Adaptado)

SAFADI, ANDREWS e GRULKE (2001) observaram, para nanocompósitos de PS com 5% de NTCPM, um comportamento semelhante ao apresentado nas Figuras 62 e 63, e consideram que as duas situações, tanto a ocorrência de fratura quanto a retirada dos nanotubos, estão presentes.

Além disso, a obtenção de uma interface com interações mais fortes entre a matriz e a nanocarga é esperada, em função da formação de ligações químicas entre os NTCPM e o PMMA, observadas por espectroscopia FTIR (FRAGNEAUD, 2006; PARK et al., 2003). Esse efeito pôde ser melhor observado através da análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

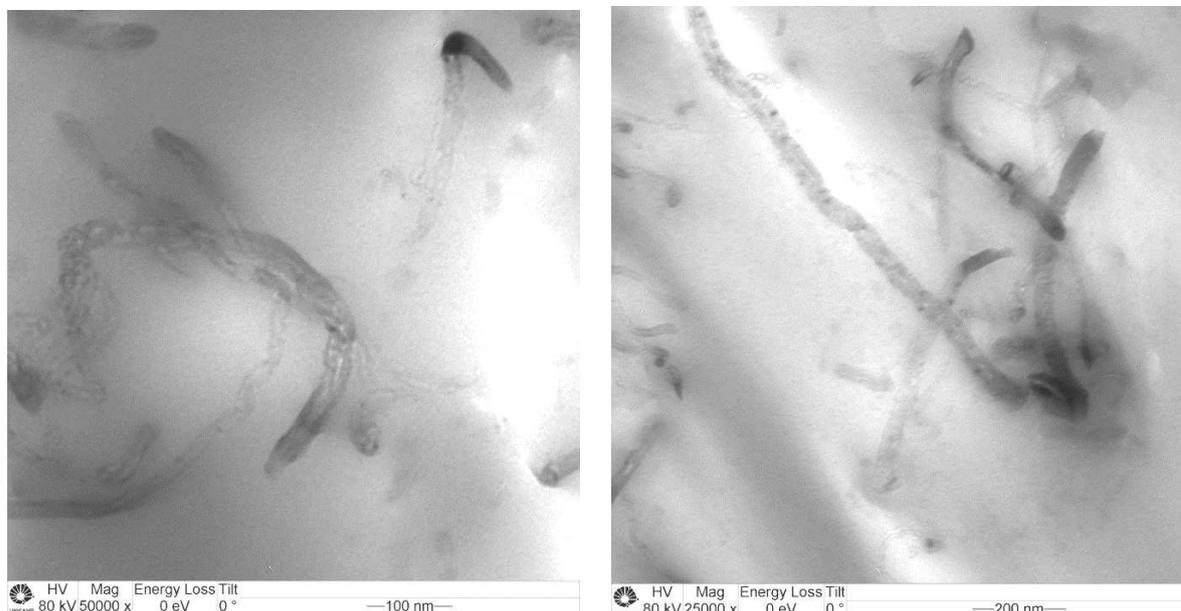
#### 4.3.3 f) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias eletrônicas de transmissão do filme de PMMA/NTCPM preparado por *casting*, contendo 0,8% de NTCPM e sintetizado com 38% de amplitude do ultrassom (ensaio 8) estão apresentadas na Figura 65. Nas Figura 65 A e B, pode-se observar o contato entre os NTC, necessário para que haja formação de uma rede interconectada condutora elétrica ao longo da matriz.

Na Figura 65 C, embora algumas regiões não contenham NTC (lado inferior esquerdo), essas nanopartículas estão relativamente bem dispersas na matriz e também conectadas, o que é desejado. Ainda, essa dispersão é aleatória, isto é, não se observa orientação dos nanotubos em determinada direção. Assim como nos resultados obtidos por Marchesin, Prado e Bartoli (2015), utilizando os NTC de origem chinesa (Chengdu), há padrões circulares e alongados, respectivamente relacionados a nanotubos ortogonais e coplanares em relação ao plano de corte da faca de diamante na ultramicrotomia.

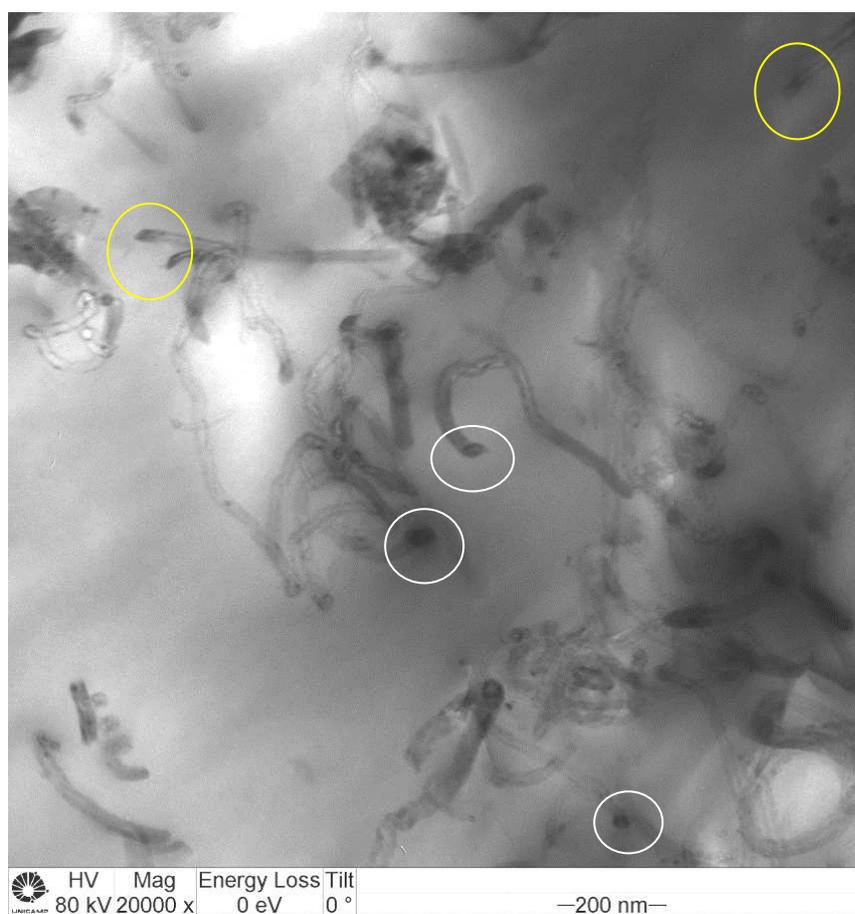
Os círculos amarelos na Figura 65 C destacam nanotubos saindo do plano da superfície, provavelmente retirados da matriz (*pull-off*), enquanto os círculos brancos representam um padrão que pode ser associado ao corte dos NTC durante a preparação das amostras (FRAGNEAUD, 2006). O rompimento da nanopartícula sob tensão externa é um indicativo de uma melhor adesão com a matriz polimérica, conforme discutido na seção 4.3.3 e.

**Figura 65. Imagens dos NTCPM em matriz de PMMA (Ensaio 8) obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com ampliação de 50.000 (A), 25.000 (B) e 20.000 (C) vezes.**



A

B



C

### 4.3.4 Filmes de PMMA/NTCPM Depositados por *Spray*

Experimentos preliminares foram realizados para conhecer o processo de deposição por *spray*, ou aspersão, com o objetivo de obter uma camada fina transparente e condutora de PMMA/NTCPM sobre um substrato de PMMA. Foi utilizando o aerógrafo Alfa 3 da Arprex, e a aspersão somente foi possível com diluição mínima de 1mL da solução - contendo 3 partes de solvente e 1 de nanocompósito - em 20 mL de clorofórmio. Entretanto, o aumento da diluição provavelmente alterou o equilíbrio e a sedimentação da solução foi muito mais rápida, comprometendo a qualidade da dispersão.

O *spray* deve ficar próximo ao substrato, caso contrário a evaporação pode ocorrer antes que a solução seja depositada, uma vez que o ponto de ebulição do solvente é baixo, além da contribuição da exaustão da capela. Por outro lado, se a distância entre o *spray* e substrato for muito pequena, a amostra fica respingada.

Durante a aspersão, a solução de PMMA/NTCPM obstruiu constantemente o bico do aerógrafo (orifício de 0,3 mm), interrompendo a aspersão e em seguida disparando "jatos" com gotas maiores, o que também contribuiu para que as amostras ficassem respingadas. Aumentar o fluxo de N<sub>2</sub> tende a minimizar esse problema, entretanto não foi possível eliminá-lo. Uma possível causa dessa obstrução constante é o fato de que uma parcela do solvente pode evaporar na ponta do aerógrafo, aumentando a viscosidade da solução polimérica nessa região.

Quanto maior o tempo de aspersão, mais espessa fica a amostra e, portanto, mais escura, devido à maior quantidade de NTCPM depositados.

Os filmes produzidos por aspersão também apresentaram alguma opacidade, explicada por alterações do índice de refração do substrato de PMMA quando modificações na sua superfície ocorrem em contato com o clorofórmio, que é um bom solvente para o PMMA. A presença de umidade também pode provocar esse efeito. A temperatura da placa de aquecimento não teve efeito aparente na opacidade da amostra, porém quando a chapa estava desligada a amostra apresentou mais sinais de respingos.

O processo de aspersão deve ser avaliado sistematicamente em função das variáveis de processo em questão, como viscosidade e fluxo da solução, pressão de N<sub>2</sub>, distância e temperatura do substrato, a um dado diâmetro do bico de aspersão. Porém, nenhuma das amostras apresentou resposta para a medição da resistividade superficial. O equipamento utilizado (FPP - 2000) registra valores da ordem de até 1 MΩ/sq, ou seja, valores superiores de resistividade não são registrados e as amostras analisadas não apresentaram nenhuma leitura no equipamento.

É possível que, logo após a aspersão, PMMA exsuda na superfície da amostra, ainda não em equilíbrio, formando uma camada dielétrica. Assim, as amostras foram polidas a fim de eliminar essa possível camada, procedimento que, todavia, não se mostrou efetivo, embora tenha diminuído consideravelmente a opacidade das amostras, ao reduzir a sua rugosidade. Isso, porém, não descarta a hipótese da formação da camada isolante, uma vez que o polimento pode apenas ter removido uma parte dela.

A fim de descartar a hipótese de que os NTC não estariam conectados para formação da rede condutora, buscou-se promover a combustão completa do PMMA, restando somente as partículas de NTCPM. Para isso, uma alíquota de 1 mL da solução do ensaio 2 foi diluída em 20 mL de clorofórmio e aspergida em substrato de vidro, utilizando uma vidraria especial para aspersão. A vidraria utilizada (Figura 29) para aspersão tem um capilar com diâmetro maior que o aerógrafo, evitando a constante obstrução e posterior liberação da solução em "jatos" com conseqüente formação de sinais de respingo na amostra.

O filme depositado em vidro foi mantido em mufla a 400 °C por 20 minutos, conforme descrito na metodologia. Após esse procedimento, avaliou-se a resistividade superficial da amostra por meio de várias medições e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 46.

Observou-se que a amostra é bastante heterogênea, resultando em variações significativas nas medidas de resistividade superficial. Isso pode ocorrer devido ao próprio método de deposição que, por ser manual e dependente do operador, gera flutuações ao longo do processo, por exemplo a velocidade com que o *spray* percorre o substrato. Ainda, a diluição realizada pode ter afetado a dispersão dos NTCPM na amostra, resultando em aglomerados depositados sobre o vidro.

**Tabela 46. Resistividade superficial dos NTCPM depositados por *spray* em substrato de vidro, após remoção do PMMA por queima (amostra do ensaio 2: 2% m/m de NTCPM e 26% de amplitude do US).**

Medição	Resistividade superficial (k $\Omega$ / sq)
1	10,3
2	21,5
3	7,9
4	12,4
5	7,9
6	26,3
7	12,1
Média	14
Desvio Padrão	7

Foi obtida uma transmitância de 30,95% a 500 nm, subtraindo-se o vidro, que é um valor bastante baixo para aplicações em eletrodos transparentes, como anodos em células solares.

Deve-se ressaltar que esse experimento de aspersão com posterior queima do PMMA foi realizado a fim de investigar a dispersão dos NTCPM, isto é não é um filme polimérico, afastando-se do objetivo proposto pelo trabalho.

Ao comparar os valores de resistividade da Tabela 46 - deposição por *spray* e combustão do PMMA em mufla - com as medidas do filme obtido por *casting* do ensaio 2, apresentadas na Tabela 18, com o mesmo equipamento de medição, verificam-se valores de resistividade superficial menores ( $0,8 \pm 0,1$  k $\Omega$ /sq) no caso do filme por *casting*. Isto pode sugerir que houve alguma reaglomeração dos NTCPM após a diluição da solução e aspersão.

Dessa forma, é possível inferir que a viscosidade do meio contribui para sustentar as nanopartículas, de forma que, quando a solução foi diluída, os NTCPM sedimentaram rapidamente. Por outro lado, viscosidades elevadas dificultam a preparação de filmes finos. Portanto, estabelecer uma viscosidade adequada já durante a etapa de síntese mostra-se de fundamental importância.

É possível, em trabalhos futuros, a elaboração de um planejamento fatorial de experimentos com o objetivo de avaliar a influência de variáveis na preparação de filmes, como a viscosidade da solução a ser aspergida, pressão de

$N_2$ , distância e temperatura do substrato, diâmetro do bico de aspersão, entre outras. Considerando-se o elevado número de variáveis listadas propensas a influenciar a preparação dos filmes, pode-se utilizar um planejamento fracionado ou Plackett & Burman para uma seleção preliminar (*screening*) dos efeitos significativas.

Outros métodos de obtenção de filmes finos podem ser estudados em trabalhos futuros, como a técnica de *bar coating*, *dip coating* ou impressão 3D para obtenção de filmes homogêneos e transparentes (com menor espessura).

## 4.4 CONCLUSÕES

O procedimento experimental descrito no Capítulo 4 sugere uma rota simples para obtenção de nanocompósitos de PMMA/NTCPM, por meio da polimerização *in situ* na presença de solvente e com aplicação de energia ultrassônica. Foram utilizados NTCPM após tratamento de purificação com ácido clorídrico. Os filmes obtidos por *casting* apresentaram limiar de percolação elétrica de 0,1% (em massa), resistividade de superfície de 710 e 310  $\Omega/\text{sq}$  ou condutividade elétrica de 9,7 e 28,0 S/m, com 2% e 5% de NTCPM, respectivamente, utilizando 26% de amplitude relativa de ultrassom durante a síntese.

O efeito das variáveis teor de NTCPM e amplitude do ultrassom foram estudados com o auxílio de um planejamento experimental fatorial, considerando-se valores entre 0,8 e 2,2% de NTCPM (em massa) e amplitudes relativas entre 21 e 55%. A análise estatística para a resposta energia de ultrassom permitiu um ajuste de modelo matemático linear dependente apenas da amplitude.

Para avaliação das propriedades elétricas, foram utilizados dois tipos de métodos de quatro pontas: método com sonda quatro pontas colineares, no qual foi feita a leitura direta da medida de resistividade superficial ( $\rho_s$ ) através do equipamento FPP - 2000, e o método de Van der Pauw. No primeiro caso, o modelo obtido para  $\rho_s$  apresentou-se dependente dos coeficientes linear e quadrático relacionados ao teor de NTCPM e da interação entre as variáveis amplitude do ultrassom e teor de nanotubos; já o ajuste para a condutividade elétrica volumétrica ( $\sigma$ ), foi dependente apenas dos parâmetros associados ao teor de NTCPM. Utilizando o método de Van der Pauw, nos modelos ajustados tanto para  $\rho_s$  quanto

para  $\sigma$ , apenas o teor de NTCPM foi significativo. Embora, nos dois métodos estudados, alguns valores preditos pelos modelos ajustados apresentem desvios bastante elevados em relação aos valores obtidos experimentalmente, a resistividade superficial diminui com o aumento do teor das nanopartículas, conforme esperado.

Foram realizadas análises para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos por TGA, entretanto as variáveis estudadas no planejamento fatorial não foram significativas entre os nanocompósitos (ensaios 1 a 11). Todavia, considerando-se a temperatura de máxima variação de massa referente ao segundo estágio de degradação térmica estudado (acima de 300 °C),  $T_{\max 2}$ , observou-se um aumento de cerca de 15 °C com o uso do ultrassom em todos os casos, com e sem NTCPM, ao compará-los com o PMMA 0 (amostra sem ultrassom). O deslocamento na posição de  $T_{\max 2}$  para maiores valores está associado a menores valores de massa molar numérica média ( $M_n$ ) em consequência do mecanismo de degradação por cisão aleatória das cadeias poliméricas.

As massas molares das amostras de PMMA sem NTCPM, medidas por GPC, estão de acordo com essa hipótese, uma vez que houve uma diminuição no valor de  $M_n$  nos polímeros sintetizados na presença de ultrassom. Embora a aplicação de energia ultrassônica na polimerização favoreça fenômenos de transferência de massa, levando a maiores conversões do monômero e aumento da taxa global de polimerização, conforme trabalhos reportados na literatura, observa-se uma diminuição de  $M_n$ , devido ao aumento do número de radicais gerados e também à degradação das cadeias poliméricas pelas ondas de choque do ultrassom.

A relação entre intensidade das bandas de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) a 1.723, 1144 e 749  $\text{cm}^{-1}$ , referentes respectivamente à carbonila (C=O) ( $I_1$ ), ao estiramento C-O-C ( $I_2$ ), e às vibrações do grupo metila e C-C da cadeia polimérica ( $I_3$ ), foram avaliadas para os ensaios do planejamento. As variáveis teor de NTCPM e amplitude do ultrassom não foram significativas tanto para a relação  $I_2/I_1$ , quanto para a  $I_3/I_1$ , dentro do intervalo de valores considerados. Porém, ao avaliar os resultados obtidos para os nanocompósitos, nota-se uma diminuição de ambas as razões em comparação com o grupo de amostras de PMMA sintetizados com ultrassom e sem NTCPM. A redução das razões pode estar associada à

restrição da mobilidade dos grupos (C-O-C) e (-CH<sub>3</sub> e C-C da cadeia principal) causada pelos nanotubos de carbono. Por outro lado, embora a banda em 749 cm<sup>-1</sup> esteja relacionada à combinação de vibrações do grupo metila e C-C da cadeia principal, observou-se um aumento significativo da sua intensidade em relação PMMA comercial de controle, o que pode indicar a presença de ligações do C-Cl. Uma hipótese plausível é que a banda característica do PMMA pode estar sobreposta à do clorofórmio, por exemplo, devido à presença de moléculas de solvente residual aprisionadas no filme.

O elemento cloro foi detectado por EDS nos filmes de nanocompósitos e sua presença pode também estar associada átomos ligados à cadeia polimérica ou aos NTC. Além da possibilidade de reações de transferência de cadeia que resultem na inserção de átomos de cloro na cadeia polimérica, ligações químicas podem ser formadas entre os sítios reativos dos NTC (defeitos) e fragmentos de solvente, que tem sua decomposição favorecida pelo efeito da cavitação no meio.

As análises de FTIR-ATR mostraram também o aparecimento de uma banda a cerca de 1.620 cm<sup>-1</sup> no nanocompósito de PMMA com 5% de NTCPM, associada à formação de ligações químicas entre PMMA e NTC, o que favorece a dispersão das nanopartículas na matriz e evita sua reaglomeração.

Conforme observado por espectroscopia Raman, houve um deslocamento da banda G' e da banda D dos nanocompósitos (ensaios 1, 2 e 9) para maiores números de onda em comparação ao NTCPM *p*-UFMG 98, utilizados para síntese dos nanocompósitos, provavelmente associados ao desemaranhamento dos NTC e sua dispersão. O efeito eletronegativo de átomos de cloro, identificados pela análise de EDS, sobre os elétrons do sistema  $\pi$  conjugado dos NTCPM, também pode justificar tal deslocamento. Houve, ainda, uma diminuição da relação entre as bandas D e G, razão  $I_D/I_G$ , dos nanocompósitos dos ensaios 1, 2 e 9, em relação aos NTCPM *p*-UFMG 98 utilizados na síntese. Essa diminuição pode ser consequência da estabilização de defeitos dos nanotubos devido a interações com a matriz de PMMA.

Foram observadas algumas irregularidades nas superfícies dos filmes poliméricos dos ensaios 2 e 9 analisadas por MEV, porém isso não impediu que resultados satisfatórios em termos de propriedades elétricas fossem alcançados.

Pode-se considerar também certa homogeneidade dos nanocompósitos observada nas micrografias da região de fratura desses filmes.

Através das análises de MET do filme referente ao ensaio 8, observou-se que os nanotubos estão relativamente bem dispersos e conectados ao longo da matriz de PMMA, embora algumas regiões não contenham as nanopartículas. As conexões entre os NTC, associadas a sua dispersão uniforme na matriz polimérica, são necessárias para formação da rede interconectada e incorporação das propriedades elétricas dessas nanopartículas ao nanocompósito. As micrografias eletrônicas de transmissão sugerem que a dispersão alcançada é aleatória, isto é, não se observa orientação dos nanotubos em determinada direção.

Embora os filmes preparados por *casting* tenham se apresentado bastante escuros, devido à espessura, as propriedades elétricas obtidas são bons indicativos da dispersão alcançada pelo método de síntese dos nanocompósitos proposto.

Foram realizados estudos preliminares acerca da obtenção de filmes finos e transparentes dos nanocompósitos depositados por *spray* e observou-se o efeito da viscosidade do meio, que contribui para sustentar as nanopartículas. Quando a solução foi diluída, os NTCPM sedimentaram rapidamente. É necessário que as variáveis envolvidas no processo de aspensão sejam estudadas sistematicamente para melhoria da qualidade dos filmes obtidos por essa técnica. Além disso, sugere-se que outros métodos de preparação de filmes finos sejam avaliados em trabalhos futuros, como a técnica de *bar coating*, *dip coating* ou impressão 3D para otimização das propriedades ópticas e elétricas.

**CAPÍTULO 5: SÍNTESE E  
CARACTERIZAÇÃO DE  
NANOCOMPÓSITOS DE PMMA E  
NTCPM FUNCIONALIZADOS**

## 5.1 INTRODUÇÃO

A produção de nanocompósitos de PMMA/NTCPM a partir de polimerização *in situ* com aplicação de energia ultrassônica foi estudada no Capítulo 4 e resultados bastante promissores foram obtidos. Entretanto, com o objetivo de ampliar em uma ou duas ordens de grandeza os valores de condutividade reportados, foram sintetizados nanocompósitos contendo os NTCPM funcionalizados de maneira covalente com grupos benzilamina (Capítulo 3).

Por um lado, a inserção dos grupos benzilamina nas paredes dos NTCPM pode comprometer as propriedades elétricas dessas nanopartículas devido à mudança da hibridização dos orbitais do carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$  e consequente dispersão dos elétrons do sistema de conjugação  $\pi$  do grafeno. Porém, esse efeito pode ser compensado pelo aumento da solubilidade dos NTC e da formação de ligações covalentes entre eles e a matriz polimérica durante etapas de polimerização *in situ* para preparação de nanocompósitos de PMMA/NTCPM.

Assim, a funcionalização covalente dos NTCPM visa promover sua melhor distribuição ao longo da matriz polimérica quando essas nanopartículas são empregadas na síntese de nanocompósitos, além de evitar que se reaglomerem. Com isso, espera-se ampliar as propriedades elétricas obtidas a partir da metodologia apresentada no Capítulo 4.

## 5.2 METODOLOGIA

### **5.2.1 Síntese de Nanocompósitos de PMMA/ NTCPM com Volume Reacional de 1 mL**

Os NTCPM e o monômero metacrilato de metila (MMA) previamente purificado (seção 4.2.1) foram empregados na síntese de nanocompósitos poliméricos de maneira semelhante à descrita na seção 4.2.2.

Foram utilizados NTCPM Chengdu, UFMG antes e após etapa de purificação (UFMG 87 e UFMG 98, respectivamente), considerando-se os nanotubos prístinos (prefixo *-p*) e funcionalizados após desproteção (*-d*): *p*-Chengdu e *d*-

Chengdu; *p*-UFMG 87 e *d*-UFMG 87; *p*-UFMG 98 e *d*-UFMG 98. Os tratamentos de purificação, funcionalização e desproteção estão descritos no Capítulo 3 (seções 3.2.1 e 3.2.2).

Na etapa de polimerização radicalar *in situ* e em solução, foram usados menores volumes reacionais em relação ao procedimento descrito no Capítulo 4, devido à pequena quantidade de *d*-NTCPM (desprotegidos) disponível no estudo exploratório da funcionalização química e, também, pela retirada de parte das amostras nas análises de caracterização (Capítulo 3).

Dessa forma, o ensaio referente aos NTCPM *p*-UFMG 98, embora avaliado anteriormente (Capítulo 4), foi repetido para permitir a comparação com as sínteses utilizando NTCPM desprotegidos, devido ao pequeno volume reacional empregado.

A proporção entre monômero e solvente utilizada foi de 3:1 (volume : massa), e entre monômero e iniciador AIBN foi de 200:1 (mol : mol). A massa de NTCPM adicionada corresponde a 1% em relação a massa de MMA.

Em cada ensaio realizado, adicionaram-se ao frasco reacional, nesta ordem: clorofórmio (P.A. A.C.S. da Synth®, estabilizado com amileno, pureza de 99,8%); NTCPM (seja do tipo *-p* ou *-d*); monômero MMA (UNIGEL, previamente purificado, ver seção 4.2.1); iniciador 2,2' azobis-(2- isobutironitrila) (AIBN, Vazo® 64, DuPont™). As massas medidas em casa ensaio estão apresentadas na Tabela 47. O nome de cada ensaio menciona o NTCPM utilizado para síntese do nanocompósito, seguido do sufixo "-1", em referência ao volume reacional de cerca de 1 mL preparado nos ensaios desde capítulo. Foi realizado também um ensaio sem NTCPM como parâmetro de controle (controle-1).

Nitrogênio foi purgado por 30 segundos, a fim de se obter atmosfera inerte, e a ponteira da sonda ultrassônica foi mergulhada na mistura reacional. Utilizou-se o processador ultrassônico Q700 da QSONICA com potência máxima de 700 W e frequência de 20 kHz. Entretanto, nesse caso, devido ao volume reacional de cerca de 1mL, a sonda utilizada foi de 3 mm de diâmetro (*tapered microtip* número Z192740 da Sigma-Aldrich®). A amplitude relativa de 26% foi selecionada em todos os ensaios, embora não tenham sido encontradas especificações do fabricante quanto à amplitude máxima (100%) referente a esse diâmetro.

**Tabela 47. Massas dos materiais adicionados em 0,75 mL de clorofórmio nas sínteses dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM.**

Ensaio	Massa MMA (mg)	Massa NTCPM (mg)	Massa AIBN (mg)
PMMA/p-UFGM 87-1	255,0	2,6	2,0
PMMA/p-UFGM 98-1	260,5	2,5	2,1
PMMA/p-Chengdu-1	244,7	2,5	2,4
PMMA/d-UFGM 87-1	249,3	2,6	2,1
PMMA/d-UFGM 98-1	242,2	2,4	2,2
PMMA/d-Chengdu-1	255,0	2,3	2,1
Controle-1	248,6	-	2,2

A abertura entre a sonda e as bordas do frasco foi vedada para evitar entrada de oxigênio. O tempo de sonicação ativa utilizado foi 25 minutos com pulsos de 1 segundo (1 s ligado e 1 s desligado), resultando em um tempo total de 50 minutos. Após a aplicação de energia ultrassônica, purgou-se nitrogênio e o frasco (tampado) foi levado à estufa a 60 °C por 24 h para completar a polimerização. Quando retirada da estufa, após purga com nitrogênio, a amostra foi armazenada em congelador.

### **5.2.2 Obtenção e Caracterização de Filmes por *Casting***

As soluções obtidas foram diluídas em 1 mL de clorofórmio (Synth<sup>®</sup>) e aplicou-se energia ultrassônica por sonda durante 5 minutos, utilizando 26% de amplitude e ponteira de 3 mm de diâmetro, da mesma forma que na etapa de síntese (seção 5.2.1). As soluções ficaram na capela para evaporação do solvente até cerca de 1/3 do seu volume.

A diluição foi feita para controlar a preparação dos filmes, em função da sua viscosidade bastante elevada e pequeno volume. Além disso, este procedimento permitiu recuperação dos NTCPM aderidos à parede do frasco reacional, o que se faz necessário, considerando-se as quantidades reduzidas dos materiais utilizadas.

Prepararam-se, então, filmes por *casting*. A solução foi depositada e espalhada em folhas de alumínio passivado comercial previamente limpas com acetona P.A. (Synth®, 99,5% de pureza) com auxílio de uma pipeta de Pasteur. A secagem dos filmes ocorreu à temperatura ambiente, na capela, durante 24 horas.

### 5.2.2 a) Propriedades Elétricas

A resistividade superficial dos filmes obtidos por *casting* foi avaliada através do método de Van der Pauw, utilizando o equipamento Agilent® B2912A *Series Low Noise Power Source* do Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da Unicamp. A capacidade mínima de medida do instrumento, tensão e corrente, como fonte (alimentação) e como medidor (saída) é de 10 fA/100 nV. A preparação das amostras e descrição do método estão apresentadas na seção 4.2.4 a.

As espessuras dos filmes foram medidas com um micrômetro Mitutoyo Crop. Modelo ID C112B. As Equações (9) e (10) (Capítulo 4) permitem obter a resistividade e condutividade volumétricas das amostras.

### 5.2.2 b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies dos filmes *d*-UFMG 98-1 e *p*-UFMG 98-1 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram metalizadas com ouro em atmosfera de argônio. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura Inspect 50, com detectores elétrons secundários, retroespalhados, espectrômetro EDS de raios-X e câmara EDAX de difração de elétrons retroespalhados EBSD - TEAM, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (labmicro), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP. Utilizaram-se tensão de aceleração de 5 kV, detector ETD e alto vácuo.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.1 Síntese de Nanocompósitos de PMMA/NTCPM com Volume Reacional de 1 mL

Para cada ensaio realizado, a potência entregue ao conversor em um determinado pulso e a energia acumulada com o tempo foram monitoradas e registradas a cada 5 minutos de sonicação ativa. Esses valores estão apresentados na Tabela 48.

**Tabela 48. Potência e energia ultrassom a cada 5 minutos de sonicação ativa referentes aos ensaios com volume reacional de 1 mL.**

Ensaio	Potência instantânea (W)					Energia acumulada (J)				
	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
PMMA/p-UFGM 87-1	8	5	5	5	7	1938	3439	4893	6284	7621
PMMA/p-UFGM 98-1	7	8	8	8	8	2372	4508	6118	7888	9627
PMMA/p-Chengdu-1	5	5	5	5	5	1342	2659	3950	5091	6254
PMMA/d-UFGM 87-1	7	8	5	5	4	1758	3939	4832	6234	7605
PMMA/d-UFGM 98-1	8	5	5	5	5	1456	2679	3748	4797	5829
PMMA/d-Chengdu-1	8	9	8	8	8	1873	3605	5359	7048	8644
Controle-1	8	7	5	5	7	1642	3473	4541	5755	7021

Embora a amplitude relativa máxima (100%) referente à sonda de 3 mm de diâmetro utilizada não tenha sido informada pelo fabricante, para efeito de comparação, utilizou-se o valor de 240  $\mu\text{m}$  (sonda de 3 mm da QSONICA). A sonda S3 *Micro tip*, da Hielscher Ultrasonics, também com 3 mm de diâmetro, tem amplitude máxima de 210  $\mu\text{m}$ , próxima ao valor reportado pela QSONICA.

Considerando-se o valor de 240  $\mu\text{m}$ , 26% corresponde a 62,4  $\mu\text{m}$ ; enquanto que na sonda de 6,4 mm utilizada nos ensaios do Capítulo 4, 26% corresponde a 44,2  $\mu\text{m}$ . O valor de 62,4  $\mu\text{m}$  utilizado corresponde aproximadamente

a 38% da amplitude máxima da sonda de 6,4 mm, nível 0 do planejamento experimental estudado no Capítulo 4.

Conforme esperado, as energias finais encontradas nos ensaios com volume de 1 mL foram bastante inferiores aos valores encontrados para volumes maiores, uma vez que maior volume oferece maior resistência à vibração da ponteira, requerendo maior energia para manter a amplitude constante.

### **5.3.2 Obtenção e Caracterização de Filmes por *Casting***

A diluição das soluções previamente à secagem dos filmes foi necessária devido à elevada viscosidade do meio após a síntese, inviabilizando a produção de filmes por *casting*. Entretanto, no caso do nanocompósito PMMA/NTCPM *p*-Chengdu-1, foi possível produzir um filme também antes da diluição, de maneira semelhante aos filmes produzidos no Capítulo 4.

É possível que o efeito do aumento da viscosidade na preparação dos filmes tenha sido observado nos ensaios com menor volume reacional (1 mL) em função da evaporação do solvente. Embora os frascos estivessem vedados com parafilme durante a aplicação de energia ultrassônica e tampados na estufa, uma certa quantidade de solvente pode ter evaporado e, mesmo que a redução no volume seja pequena, seu efeito relativo é mais significativo em um volume pequeno (1 mL) do que em maiores volumes (100 mL).

Além disso, a diluição permitiu lavagem das paredes do frasco reacional, reincorporando à solução partículas de NTCPM aderidas durante a aplicação de energia ultrassônica. Em volumes pequenos, essa perda, embora pequena, pode ser bastante significativa, como no caso da evaporação do solvente.

#### **5.3.2 a) Propriedades Elétricas**

Em cada uma das duas direções consideradas pelo método de Van der Pauw por amostra, foi calculada a resistência elétrica (**R**), coeficiente angular do gráfico Tensão vs. Corrente (**U vs. I**), resultando nos valores de  $R_1$  e  $R_2$ . Além disso, dada uma certa direção de aplicação e medição da corrente, foram considerados os

dois sentidos, originando valores positivos e negativos (1° e 3° quadrantes do gráfico **U** vs. **I**). O fator **f** de Van der Pauw em função da relação  $R_1/R_2$  foi tabelado por Ramadan, Gould e Ashour (1994). Na Tabela 49 estão apresentados os resultados referentes aos filmes obtidos por *casting* após diluição, conforme descrito na seção 5.2.2.

**Tabela 49. Resistências  $R_1$  e  $R_2$  dos filmes obtidos por *casting* a partir do volume reacional de 1 mL com posterior diluição e fator **f** de Van der Pauw.**

Ensaio	Medida (direção)	Quadrante	Coefficiente Angular ( $\Omega$ )	Coefficiente Angular Médio ( $\Omega$ )	Resistência Média ( $\Omega$ )	$R_1/R_2$	$f(R_1/R_2)$
PMMA/ <i>p</i> -UFMG 87-1	$R_1$	1°	2807,71	2810,50	2887,52	1,1	0,9992
		3°	2813,30				
	$R_2$	1°	2961,48	2964,55			
		3°	2967,61				
PMMA/ <i>p</i> -UFMG 98-1	$R_1$	1°	735,80	736,20	591,57	1,6	0,9813
		3°	736,60				
	$R_2$	1°	446,65	446,93			
		3°	447,20				
PMMA/ <i>p</i> -Chengdu-1	$R_1$	1°	458,07	458,44	337,18	2,1	0,9548
		3°	458,80				
	$R_2$	1°	215,72	215,92			
		3°	216,12				

Calcularam-se a resistividade superficial, resistividade volumétrica e condutividade elétrica (Tabela 50) a partir dos resultados médios de  $R_1$  e  $R_2$ , bem como do fator **f** de Van der Pauw (Tabela 49), utilizando as Equações (13), (9) e (10) - Capítulo 4 -, respectivamente.

No caso das demais amostras dos nanocompósitos (PMMA com *d*-UFMG 87, *d*-UFMG 98 e *d*-Chengdu), não foi possível medir as propriedades elétricas com a fonte de alimentação usada (Agilent B2912A), adequada para semicondutores, pois os filmes apresentaram-se resistivos. O filme referente ao ensaio PMMA/NTCPM *p*-Chengdu-1 preparado antes da diluição, de maneira semelhante aos filmes produzidos no Capítulo 4, também não pôde ser avaliado devido à resistividade elétrica acima das condições de medida do equipamento usado.

**Tabela 50. Resistividades superficial e volumétrica, espessura e condutividade dos filmes de PMMA/NTCPM (*casting*) após diluição do volume reacional (1 mL).**

Ensaio	Resistividade Superficial (kΩ/sq)	Espessura (μm)	Resistividade Volumétrica (Ω.m)	Condutividade Elétrica (S/m)
PMMA/ <i>p</i> -UFMG 87-1	13,08	56	0,73	1,37
PMMA/ <i>p</i> -UFMG 98-1	2,63	55	0,15	6,86
PMMA/ <i>p</i> -Chengdu-1	1,46	31	0,05	22,11

Como esse aumento da resistividade elétrica ocorreu em todos os casos de nanotubos contendo o grupo funcional benzilamina inserido em suas paredes (*d*-NTCMP), pode-se inferir que tal efeito esteja relacionado à perda de condutividade dos NTC devido à mudança de hibridização dos átomos de carbono ( $sp^2$  para  $sp^3$ ), levando à dispersão dos elétrons do sistema de conjugação  $\pi$  do grafeno. Isso foi observado por Bosi e colaboradores (2016) ao avaliarem a resistividade volumétrica de uma membrana formada apenas por NTCPM obtida por filtração. Enquanto NTCPM não modificados apresentaram resistividade de 0,16 Ω.cm, a introdução de um grupo benzilamina resultou em um aumento da resistividade dos NTCPM para 293 e 171 Ω.cm, considerando-se a maior e a menor quantidade de grupos funcionais inseridos, respectivamente. Já a funcionalização dos NTCPM utilizando um aldeído e um  $\alpha$ -aminoácido, introduz o anel da pirrolidina nas paredes dos nanotubos e a resistividade varia pouco, atingindo o valor de 0,32 Ω.cm.

Entretanto, a alta resistividade, que inviabilizou a medição das propriedades elétricas pelo método considerado, também pode estar associada à dificuldade de preparação dos filmes devido ao volume reduzido e elevada viscosidade da solução. Quando a amostra é espalhada no substrato com auxílio da pipeta de Pasteur, uma tensão de cisalhamento é imposta ao filme líquido, porém a viscosidade tende a limitar sua manipulação.

Embora o filme obtido para o nanocompósito contendo NTCPM *p*-Chengdu com diluição tenha apresentado resultados de resistividade relativamente baixos, o filme contendo os mesmos NTCPM (*p*-Chengdu), porém obtido sem a etapa de diluição, apresentou alta resistividade e não pôde ser medido por esse método, de maneira semelhante aos NTCPM funcionalizados com grupo benzilamina. Tratando-se dos mesmos NTCPM, tais resultados suportam a hipótese

de que a dificuldade de preparação dos filmes possa ter comprometido sua qualidade e, conseqüentemente, suas propriedades elétricas. Isto, provavelmente, devido à formação de regiões com falhas e irregularidades decorrentes da tensão de cisalhamento imposta durante a tentativa de espalhar o nanocompósito no substrato. Esse efeito pode ter sido mais significativo nas amostras de NTCPM funcionalizadas, justificando o fato de que tais amostras não puderam ter suas propriedades elétricas avaliadas devido à elevada resistividade e limitações do método.

Conforme tratado na seção 4.3.4, que apresenta os resultados obtidos para filmes aspergidos, alcançar uma viscosidade adequada mostra-se necessário. Se por um lado a elevada viscosidade tem feito favorável, sustentando as nanopartículas e evitando que se reaglomerem, por outro, ela pode prejudicar a preparação de filmes.

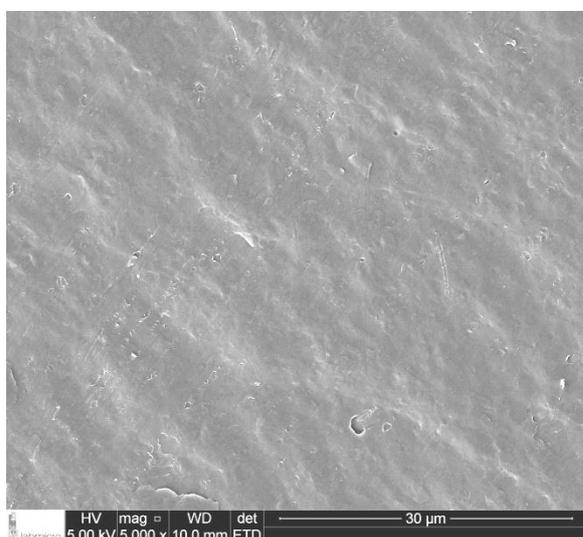
Dessa forma, não foi possível verificar se a funcionalização explorada favoreceu a solubilidade ou a dispersão dos NTCPM, avaliadas em função das propriedades elétricas, e uma investigação complementar faz-se necessária. A fim de conduzir ensaios com maior volume reacional, foi enviado um projeto ao CNPq (Edital Universal 01/2016; protocolo 1994380632902642), para financiamento dos materiais necessários para reproduzir os experimentos realizados em Trieste (Itália), com acompanhamento do *Carbon Nanotechnology Group*. Essa proposta ainda está aguardando aprovação e, em caso positivo, será desenvolvida pelo grupo de pesquisa, incluindo também a funcionalização dos NTCPM com aminoácidos.

No que diz respeito aos resultados de condutividade encontrados na Tabela 50, os valores são da mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos no Capítulo 4, na síntese com volume reacional maior (100 mL) considerando-se nanocompósitos de PMMA/NTCPM UFMG. Comparando os resultados com volume reacional de 1 mL, os nanocompósitos contendo NTCPM Chengdu apresentaram um resultado superior aqueles contendo NTCPM UFMG. Todavia, não há experimentos suficientes que garantam a reprodutibilidade do resultado. Segundo resultados obtidos pelo grupo do LMDON (MARCHESIN et al., 2012), inclusive, filmes de nanocompósitos de PMMA e NTCPM Chengdu, preparados por *casting*, apresentaram resistividade superficial de aproximadamente 8 kΩ/sq e condutividade de 3 S/m (com 3,7% em massa de NTCPM e espessura de 0,44 μm).

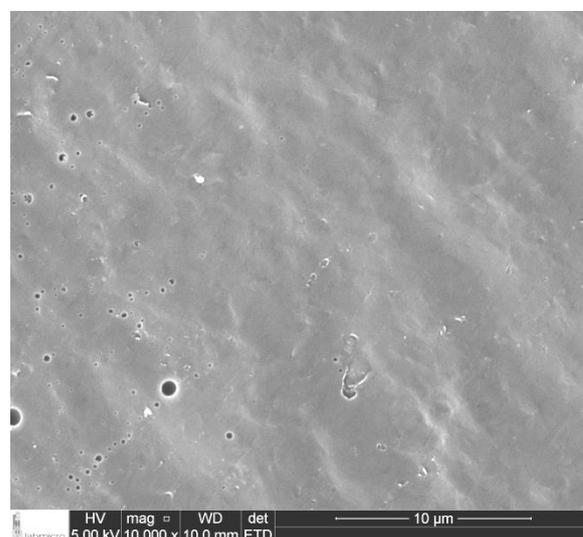
## 5.2.2 b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As superfícies dos filmes *d*-UFMG 98-1 e *p*-UFMG 98-1 foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens estão apresentadas nas Figuras 66 e 67.

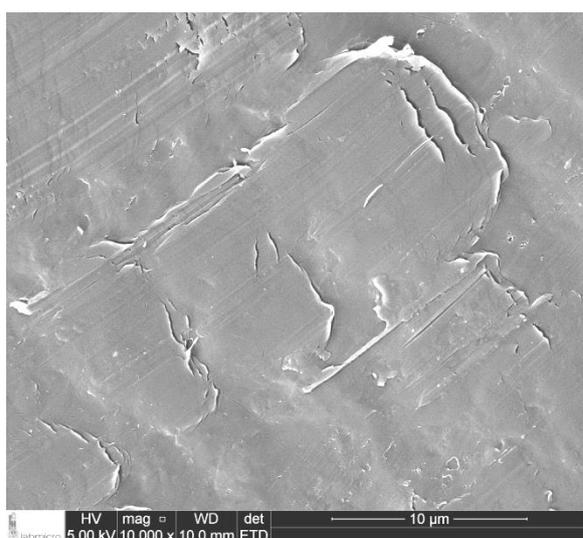
**Figura 66. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme de PMMA/NTCPM *p*-UFMG 98-1 obtido por *casting* e após diluição da solução, com ampliação de 5000 vezes (A) e 10000 vezes (B, C e D).**



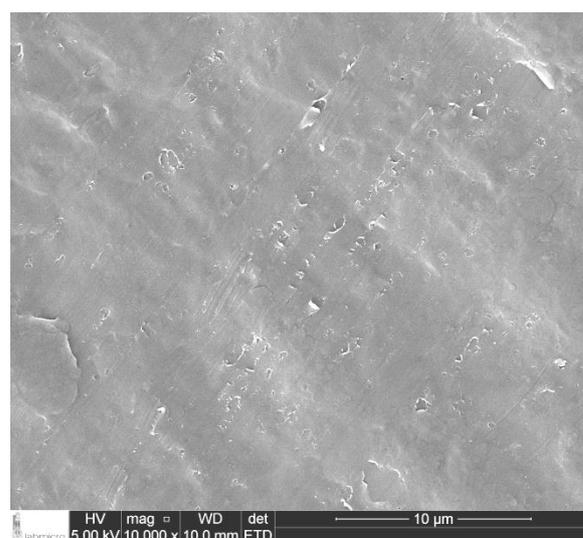
A



B

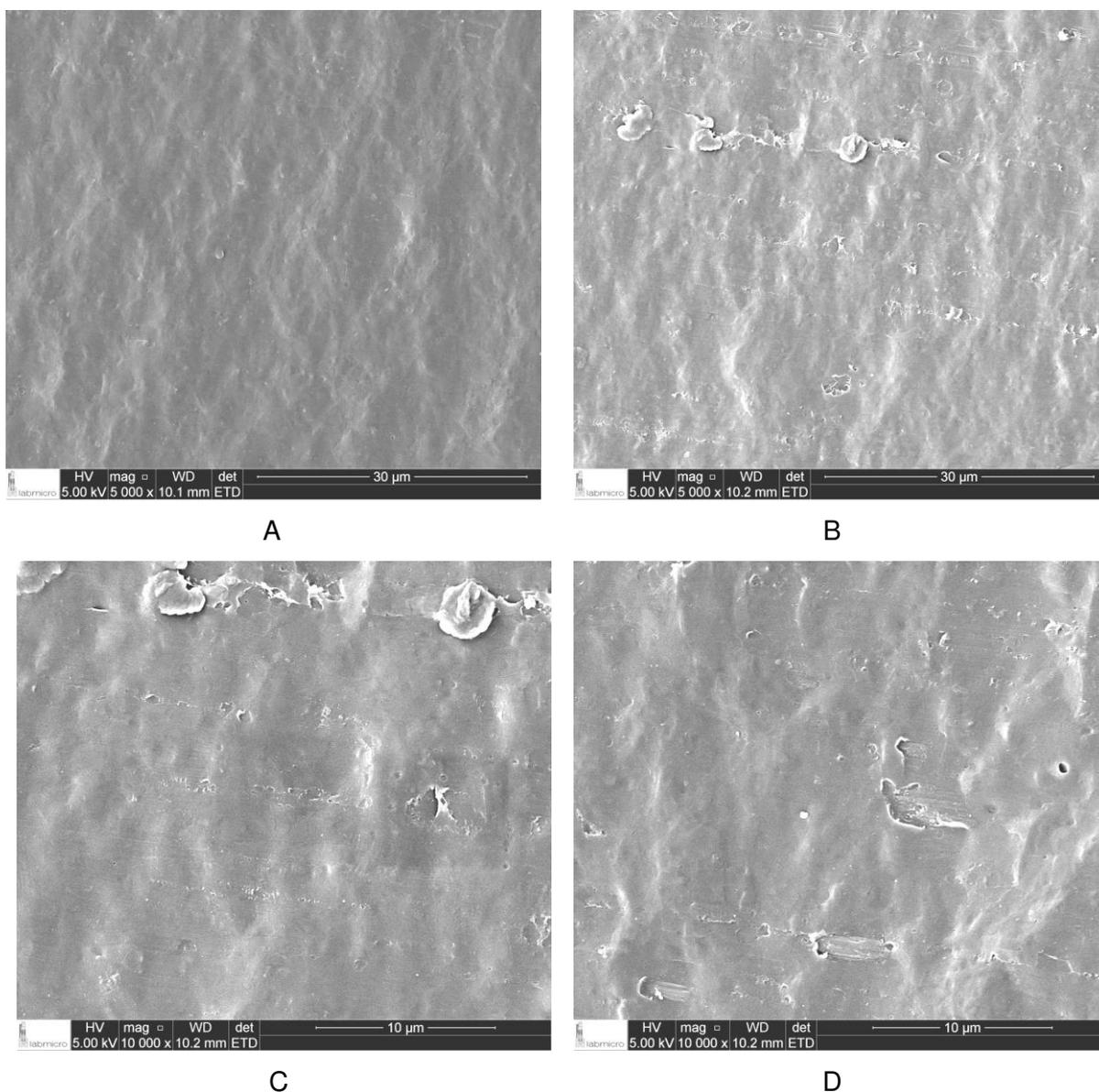


C



D

**Figura 67. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície do filme de PMMA/NTCPM *d*-UFMG 98-1 obtido por *casting* e após diluição da solução, com ampliação de 5000 vezes (A e B) e 10000 vezes (C e D).**



Nas imagens é possível observar irregularidades e o efeito do cisalhamento nas superfícies dos filmes tanto para o nanocompósito contendo o NTCPM *p*-UFMG 98 quanto o *d*-UFMG 98, isto é, antes e após inserção do grupo benzilamina na superfície dos nanotubos. Entretanto, no caso da Figura 67 (B) essas irregularidades aparecem mesmo para ampliações menores, ou seja, tem maiores dimensões, o que está de acordo com a hipótese de que a viscosidade dificultou a confecção dos filmes, prejudicando as propriedades elétricas.

## 5.3 CONCLUSÕES

Foram sintetizados nanocompósitos de PMMA contendo 1% de NTCPM, funcionalizados ou não. Em relação aos nanotubos, foram utilizadas as amostras antes e após os tratamentos de purificação e funcionalização covalente para inserção de grupos benzilamina em suas paredes, conforme descrito no Capítulo 3.

No que diz respeito à etapa de polimerização *in situ*, com aplicação de energia ultrassônica por sonda, o procedimento empregado foi semelhante ao descrito no Capítulo 4, porém utilizando um volume reacional reduzido (cerca de 1 mL), em função da indisponibilidade de material em maiores quantidades.

A preparação de filmes por evaporação do solvente (*casting*) foi comprometida pela elevada viscosidade da solução após a síntese, embora tenha sido mantida a proporção de MMA:solvente utilizada no Capítulo 4, que permitiu a obtenção de filmes por esse método. Em razão aos volumes bastante reduzidos, a evaporação de solvente durante a síntese pode ter contribuído significativamente para elevar a viscosidade. Isso pode ter comprometido a medição das propriedades elétricas pelo método de Van der Pauw no caso das amostras contendo NTCPM funcionalizados. Porém, não deve ser descartada a hipótese de que a inserção do grupo funcional ligado de maneira covalente à superfície dos nanotubos tenha diminuído a condutividade do material, devido à mudança da hibridização dos átomos de carbono  $sp^2$  para  $sp^3$ , com perda do sistema de ligações  $\pi$  conjugadas.

O estudo apresentado neste capítulo foi desenvolvido como tentativa de melhorar as propriedades elétricas dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM apresentadas no Capítulo 4. Embora resultados satisfatórios não tenham sido obtidos, em função ou da preparação de filmes ou da própria funcionalização, tal metodologia é um importante ponto de partida para trabalhos ulteriores e deve ser melhor estudada. Em trabalhos futuros, sugere-se avaliar a síntese desses nanocompósitos para maiores volumes reacionais, bem como a inserção de outros grupos funcionais baseados em um  $\alpha$ -aminoácido.

## **CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES**

## 6.1 CONCLUSÕES GERAIS

Os NTCPM tal como recebidos, *p*-UFMG 87, foram purificados com ácido clorídrico, resultando em eficiente eliminação de resíduos de catalisador metálico (Capítulo 3). Os nanotubos purificados, *p*-UFMG 98, foram utilizados para obtenção de nanocompósitos de PMMA/NTCPM, por meio da polimerização *in situ* na presença de solvente e com aplicação de energia ultrassônica (Capítulo 4).

As propriedades físico-químicas dos nanocompósitos foram estudadas através de um planejamento experimental fatorial (delineamento composto central rotacional), com o objetivo de avaliar os efeitos das variáveis teor de NTCPM, entre 0,8 e 2,2%, e amplitude do ultrassom, entre 21 e 55%.

Filmes preparados por evaporação do solvente (*casting*) apresentaram resistividade de superfície da ordem de  $10^2 \Omega/\text{sq}$ , pelo método de quatro pontas. A resistividade superficial diminuiu com o aumento do teor de NTCPM, variável que foi significativa nos modelos obtidos pelos dois métodos de medidas, Van der Pauw e quatro pontas colineares, tanto para  $\rho_s$ , quanto para  $\sigma$ .

Embora as variáveis estudadas no planejamento fatorial não tenham se mostrado significativas no estudo da degradação térmica dos nanocompósitos, observou-se um aumento de cerca de 15 °C na temperatura de máxima variação no segundo estágio de perda de massa estudado (acima de 300 °C),  $T_{\text{max}2}$ , com o uso do ultrassom.

As massas molares das amostras de PMMA sem NTCPM, medidas por GPC, estão de acordo com a hipótese de que, devido ao mecanismo de degradação por cisão aleatória das cadeias poliméricas, esse aumento de  $T_{\text{max}2}$  deve-se a uma diminuição no valor de  $M_n$ . Isso foi observado nos polímeros sintetizados na presença do ultrassom, estando associado ao aumento do número de radicais gerados na etapa de iniciação e à degradação da cadeia polimérica pelas ondas de choque do ultrassom.

Nas análises de absorção no infravermelho (FTIR-ATR), foram avaliadas as razões entre as intensidades das bandas: 1.144/1.723 e 749/1.723  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à carbonila C=O, ao estiramento C-O-C, e às vibrações do grupo metila e C-C da cadeia polimérica. As variáveis estudadas não foram significativas dentro do intervalo de valores considerado. Porém, observou-se um aumento significativo da

intensidade da banda a  $749\text{ cm}^{-1}$  em relação PMMA comercial de controle. Esse aumento pode ser resultado da sobreposição da banda característica do PMMA (vibrações do grupo metila e C-C da cadeia principal) com a absorção referente a ligações C-Cl, por exemplo do clorofórmio, devido à presença de moléculas de solvente residual aprisionadas no filme. Átomos de cloro, detectados por EDS nos filmes de nanocompósitos, podem também estar ligados à cadeia polimérica ou aos NTC, devido a reações de transferência de cadeia e de fragmentos de solvente com os sítios reativos dos nanotubos, respectivamente.

A formação de ligações entre PMMA e NTC foi constatada devido ao aparecimento uma nova banda de absorção no infravermelho (FTIR-ATR) em  $1.620\text{ cm}^{-1}$  em um filme de PMMA com 5% de NTCPM (em massa), sintetizado com 26% de amplitude de ultrassom.

Através dos espectros Raman, observou-se um deslocamento da banda G' e da banda D dos nanocompósitos para maiores números de onda em comparação aos NTCPM purificados (*p*-UFMG 98), provavelmente associados ao desesmeranhamento dos NTC. Este deslocamento das bandas foi mais significativo nos NTCPM *p*-UFMG 98 em relação aos nanotubos antes do processo de purificação (*p*-UFMG 87) (Capítulo 3). Assim, como os resultados dos espectros Raman, as análises de MEV dos NTCPM também sugerem uma melhoria da dispersão dos NTCPM ocasionada pelo tratamento com ácido clorídrico.

O afastamento dos feixes dos nanotubos já alcançado na etapa de purificação pode ter favorecido a sua dispersão durante a síntese dos nanocompósitos, uma vez que as moléculas do monômero podem se inserir entre os feixes de nanotubos, auxiliadas pela agitação ultrassônica. Dessa forma, durante a polimerização, o crescimento das cadeias de PMMA entre os NTCPM pode beneficiar sua dispersão na matriz. De fato, nas análises MET observou-se que os NTC estão dispersos aleatoriamente e conectados ao longo da matriz de PMMA.

Na etapa de funcionalização covalente dos NTCPM (Capítulo 3), introduziram-se grupos benzilamina na sua superfície. Os espectros Raman dos NTCPM UFMG funcionalizados apresentam um aumento da relação  $I_D/I_G$  devido a formação de ligações covalentes entre os átomos de carbono dos nanotubos e o anel benzênico. A funcionalização dos NTCPM foi confirmada e quantificada por

TGA em atmosfera inerte, uma vez que perdas de massa entre 200 e 400 °C estão relacionadas aos grupos orgânicos introduzidos, e pelo *Kaiser Test*.

A presença dos grupos amina nas paredes dos NTCPM pode favorecer sua dispersão em matrizes poliméricas, com o objetivo de incorporar as excelentes propriedades dessas nanopartículas aos nanocompósitos obtidos. Espera-se potencializar resultados referentes às propriedades elétricas e térmicas dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM obtidos no Capítulo 4.

Na síntese de nanocompósitos de PMMA contendo NTCPM funcionalizados, a elevada viscosidade, em função do pequeno volume reacional, comprometeu a preparação de filmes por *casting* e avaliação das propriedades elétricas. Porém, não deve ser descartada a hipótese de que a inserção do grupo funcional ligado de maneira covalente à superfície dos nanotubos tenha diminuído a condutividade do material, devido à mudança da hibridização dos átomos de carbono  $sp^2$  para  $sp^3$ , com perda do sistema de ligações  $\pi$  conjugadas.

O efeito da viscosidade do meio também foi observado por meio de estudos preliminares visando à preparação de filmes finos dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM não funcionalizados (*p*-UFMG 98) por aspersão (*spray*). Quando a solução foi diluída, os NTCPM sedimentaram rapidamente.

É possível constatar que, embora a viscosidade do meio contribua para sustentar as nanopartículas e mantê-las dispersas, soluções muito viscosas comprometem a preparação de filmes finos. Portanto, a obtenção de uma viscosidade adequada durante a etapa de síntese pode potencializar a qualidade dos filmes produzidos para medidas de suas propriedades elétricas.

## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A preparação de filmes por *spray* é influenciada pela viscosidade da solução a ser aspergida. Além da diluição, variáveis como pressão de  $N_2$ , diâmetro do bico de aspersão, distância e temperatura do substrato podem ser avaliadas em trabalhos futuros por meio de um planejamento experimental para otimização das propriedades do filme depositado. Sugere-se, também, o estudo de outros métodos

de obtenção de filmes finos e homogêneos, como *bar coating*, *dip coating* ou impressão 3D.

As hipóteses de formação de ligações de átomos de cloro com a cadeia polimérica, ou com os NTC, não puderam ser confirmadas através do presente trabalho. Sugere-se, então, a realização de análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS ou ESCA) em trabalhos futuros para identificação das ligações químicas C-Cl.

Pode-se, também, medir a massa molar dos nanocompósitos para avaliar a hipótese de que a presença de NTC contribui para aumentar  $M_n$ . Além disso, o efeito do iniciador na massa molar é uma variável passível de avaliação.

Em trabalhos futuros, propõe-se, ainda, avaliar a síntese dos nanocompósitos contendo NTCPM funcionalizados com o grupo benzilamina utilizando maiores volumes reacionais, bem como a inserção de outros grupos funcionais baseados em um  $\alpha$ -aminoácido, avaliando a relação custo-benefício.

A ampliação de escala do processo estudado em escala de bancada também pode ser estudada. Essa etapa já está em desenvolvimento pelo grupo do LMDON, utilizando um reator piloto de polimerização de 20 L e equipado com célula de ultrassom (fluxo contínuo) acoplada ao vaso do reator.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTUNES, E. F.; LOBO, A. O.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J. Influence of diameter in the Raman spectra of aligned multi-walled carbon nanotubes. Carbon, v. 45, p. 913-921, 2007.
- ARKEMA. GRAPHISTRENGTH® C M5-30, Technical Data Sheet, 2013. 2 p. Disponível em <<http://www.graphistrength.com/en/literature/>>. Acessado em: Dezembro/2016.
- ASSIS JÚNIOR, V. A. Desenvolvimento e caracterização reológica de nanocompósitos de PMMA/NTCPMs. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2016.
- ASSIS, V.; D'ÁVILA, M. A.; BARTOLI, J. R.; MACIEL FILHO, R.; LINAN, L. Z.; Desenvolvimento e caracterização reológica dos nanocompósitos PMMA/NTCPM VIA polimerização *in situ* assistida por ultrassom. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2016, Fortaleza, CE, Brasil.
- ABE, I. Y. Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
- AGO, H; KUGLER, T.; CACIALLI, F.; SALANECK, W. R.; SHAFFER, M. S. P.; WINDLE, A. H.; FRIEND, R. H. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, v. 103, n. 38, p. 8116-8121, 1999.
- ANDO, Y.; ZHAO, X. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. New Diamond and Frontier Carbon Technology, v. 16, n. 3, p. 123-137, 2006.
- ALLCOCK, H.R.; LAMPE, F.W. Contemporary Polymer Chemistry. 3 ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 2003.
- ALI, W. Polymerization of MMA into PMMA by Solution in CSTR. 2008.
- BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos Pesquisa e Desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2003. 416 p.

- BARTON, A. F. M. Solubility Parameters. *Chemical Reviews*, v. 75, n. 6, p. 731-753, 1975.
- BAUHOFER, W.; KOVACS, J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 69, p. 1486-1498, 2009.
- BHANVASE, B.A.; PINJARI, D.V.; SONOWANE, S.H.; GOGATE, P.R.; PANDIR, A.B. Analysis of semibatch emulsion polymerization: Role of ultrasound and initiator. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 19, p. 97-103, 2012.
- BOKOBZA, L.; ZHANG, J. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 6, n. 7, p. 601-608, 2012.
- BOSI, S.; FABBRO, A.; CANTARUTTI, C.; MIHAJLOVIC, M.; BALLERINI, L.; PRATO, M. Carbon based substrates for interfacing neurons: Comparing pristine with functionalized carbon nanotubes effects on cultured neuronal networks. *Carbon*, v. 97, p. 87-91, 2016.
- BRIDGE TECHNOLOGY, 2015. Disponível em <<http://four-point-probes.com/sheet-resistance-and-the-calculation-of-resistivity-or-thickness-relative-to-semiconductor-applications/>>. Acessado em 15/11/2015.
- BROIDO, A. A simple, sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data. *Journal of polymer science: Part A-2*, v.7, p. 1761-1773, 1969.
- CALLISTER JR., W.D. *Materials Science And Engineering An Introduction*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. 791 p.
- CASSELL, A. M.; RAYMAKERS, J. A.; KONG, J.; DAI, H. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 103, P. 6484-6492, 1999.
- CECCI, R.; MARCHESIN, M. S.; BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; FERNANDES, E. G. Estudo dos parâmetros cinéticos de compósitos híbridos de PMMA/NTC produzidos viapolimerização in situ. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2012, Búzios, RJ, Brasil.
- CECCI, R. R. R. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de PMMA/NTC para Aplicações em Células Fotovoltaicas Orgânicas*. 2013. 110 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2013.

- CELLOT, C.; TOMA, F. M.; VARLEY, Z. K.; LAISHRAM, J.; VILLARI, A.; QUINTANA, M.; CIPOLLONE, S.; PRATO, M.; BALLERINI, L. Carbon Nanotube Scaffolds Tune Synaptic Strength in Cultured Neural Circuits: Novel Frontiers in Nanomaterial-Tissue Interactions. *J. Neurosci.*, v. 31, n. 36, p. 12945-12953, 2011.
- CHANG, S.; SHEU, M.-F.; CHEN, S.-M. Solid-state Polymerization of Poly(ethylene Terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 28, p. 3289-3300, 1983.
- CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO. LTD., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES (COCC). 2016. Disponível em <<http://www.timesnano.com/en/article.php?prt=1,21>>. Acessado em: Dezembro/2016.
- CHIANG, I. W. ; BRINSON, B. E. ; HUANG, A. Y. ; WILLIS, P. A. ; BRONIKOWSKI, M. J. ; MARGRAVE, J. L ; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process). *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 105, P. 8297-8301, 2001.
- CLAYTON, L. M.; SIKDER, A. K.; KUMAR, A.; CINKE, M.; MEYYAPPAN, M.; GERASIMOV, T.G.; HARMON, J.P. Transparent Poly(methyl methacrylate)/Single-Walled Carbon Nanotube (PMMA/SWNT) Composite Films with Increased Dielectric Constants. *Advanced Functional Materials*, v. 15, n. 1, p. 101-106, 2005.
- COELHO, P. H. S. L; MARCHESIN, M. S.; MORALES, A. R.; BARTOLI, J. R. Electrical Percolation, Morphological and Dispersion Properties of MWCNT/PMMA Nanocomposites. *Materials Research*, v. 17, n. 1, p. 127-132, 2014.
- COSTA NETO, P. L. O.; *Estatística*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1977. 262 p.
- COLEMAN, J. N.; CURRAN, S.; DALTON, A. B.; DAVEY, A. P.; MCCARTHY, B.; BLAU, W.; BARKLIE, R. C. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. *Physical review B*, v. 58, n. 12, 1998.

- DAN, B.; IRVIN, G. C.; PASQUALI, M. Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. ACS Nano, v. 3, n. 4, p. 835-843, 2009.
- DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J.; TASIS, D.; SIOKOU, A.; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. Carbon, v. 46, p. 833-840, 2008.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- DETTLAFF-WEGLINKOWSKA, U.; KAEMPGEN, M.; HORNBOSTEL, B.; SKAKALOVA, V.; WANG, J.; LIANG, J.; ROTH, S. Conducting and transparent SWNT/polymer composites. Physica Status Solidi (b), v. 243, n. 13, p. 3440-3444, 2006.
- DIMITRAKOPOULOS, C. D; MASCARO, D. J. Organic thinfilm transistors: A review of recent advances. IBM Journal of Research and Development, v. 45, n. 1, 2001.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. Carbon, v. 33, p. 883-891, 1995.
- DU, F; SCOGNA, R. C.; ZHOU, W.; BRAND, S.; FISCHER, J. E.; WINEY, K. I. Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. Macromolecules, v. 37, p. 9048-9055, 2004.
- DU PASQUIER, A.; UNALAN, H. E.; KANWAL, A.; MILLER, S.; CHHOWALLA, M. Conducting and transparent single-wall carbon nanotube electrodes for polymer-fullerene solar cells. Applied Physics Letters, v. 87, p. 2035111-3, 2005.
- DUAN, G.; ZHANG, C.; LI, A.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template. Nanoscale Research Letters, v. 3, p. 118-122, 2008.
- DUVAL-TERRIÉ, C., LEBRUN, L. Polymerization and Characterization of PMMA. Journal of Chemical Education. v. 83, n. 3, p. 443-446, 2006.
- DYACHKOVA, T. P.; MELEZHYK, A. V.; GORSKY, S. Y.; ANOSOVA, I. V, TKACHEV, A. G. Some aspects of functionalization and modification of

- carbon nanomaterials. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, v. 4, n. 5, p. 605–62, 2013.
- DYKE, C. A.; TOUR, J. M. Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications. The Journal of Physical Chemistry, v. 108, n. 51, p. 11151-11159, 2004.
- FACCHETTI, A. Semiconductors for organic transistors. Materials Today, v. 10, n. 3, p. 28-37, 2007.
- FALCO, A.; CINA, L.; SCARPA, G.; LUGLI, P.; ABDELLAH, A. Fully-Sprayed and Flexible Organic Photodiodes with Transparent Carbon Nanotube Electrodes. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 6, n. 13, p. 10593–10601, 2014.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. Introdução à modelagem de sistemas de polimerização. São Carlos, SP: Editora Booklink, 2004. 145 p.
- FERRER-ANGLADA, N.; KAEMPGEN, M.; SKÁKALOVÁ, V.; DETTLAF-WEGLIKOWSKA, U.; ROTH, S. Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films. Diamond & Related Materials, v. 13, p. 256-260, 2004.
- FRAGNEAUD, B. Synthesis and characterization of polymer/carbon nanotubes composites: Impact of polymer grafting on the surface of CNx MWNTs on the electrical and mechanical properties of the nanocomposites. 2006. 208 f. Tese de Doutorado - Villeurbanne, INSA.
- HILL, D. E.; LIN, Y.; RAO, A. M.; ALLARD, L. F.; SUN, Y.-P. Functionalization of Carbon Nanotubes with Polystyrene. Macromolecules, v. 35, n. 25, p. 9466-9471, 2002.
- HOHOL, M. D.; URBAN, M. W. Grafting of germanium phthalocyanine dichloride on poly(vinylidene fluoride) surfaces. Polymer, v. 35, n. 25, p. 5560-5564, 1994.
- GALEMBECK, A. Aplicação da Técnica de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/Polímero Condutor. 1998. 162 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 1998.

- GIROTTI, E. M.; SANTOS, I.A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. *Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- GONG, X.; LIU, J.; BASKARAN, S. ; VOISE, R.D.; YOUNG, J.S. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 4, p. 1049–1052, 2000.
- GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; SANTIDRIÁN, A.; CRIADO, A.; HADAD, C.; KALBÁČ, M.; DA ROS, T. Multipurpose Nature of a Rapid Covalent Functionalization on Carbon Nanotubes. *Chemistry- A European Journal*, v. 21, n. 51, p. 18631-18641, 2015.
- GROSSIORD, N.; LOOS, J.; REVEG, O.; KONING, C.E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 5, p. 1089-1099, 2006.
- HASANZADEH, I.; BARIKANI, M.; MAHDAVIAN, A. R. Ultrasound-Assisted Emulsion Polymerization of Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate): Effect of Initiator Content and Temperature. *Polymer Engineering and Science*, v. 56, n. 2, p. 214-221, 2016.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p. 986-922, 2004.
- HIRATA, T; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylate): Weight Loss. *Macromolecules*, v. 18, n. 7, p.1410-1418, 1985.
- HITACHI - HIGH TECHNOLOGIES CORPORATION. Measurement of Optical Characteristic of Plastic by UH4150 Spectrophotometer. Disponível em: <[www.hitachi-hightech.com/products/images/9481/uh4150\\_data1\\_e.pdf](http://www.hitachi-hightech.com/products/images/9481/uh4150_data1_e.pdf)>. Acessado em: Dezembro/ 2016.
- HODKIEWICZ, J. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA.
- HWANG, G. L.; SHIEH, Y.-T.; HWANG, K. C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites. *Advanced Functional Materials*, v. 14, n. 5, p. 487-491, 2004.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56, 1991.

- INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM NANOMATERIAIS DE CARBONO (INCT), 2016. Disponível em <<http://nanocarbono.ufmg.br/>>. Acessado em: Novembro/2016.
- JANG, E. Y.; KANG, T. J.; IM, H. W.; KIM, D. W.; KIM, Y. H. SingleWalled Carbon-Nanotube Networks on Large-Area Glass Substrate by the Dip-Coating Method. Small, v. 4, p. 2255–2261, 2008.
- JEONG, H. J.; KIM, K. K. ; JEONG, S. Y. ; PARK, M.; YANG, C. W. High-Yield Catalytic Synthesis of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 46, p. 17695-17698, 2004.
- JIA, Z.; WANG, Z.; XU, C.; LIANG, J.; WEI, B.; WU, D.; ZHU, S. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. Materials Science and Engineering A 271, p. 395-400, 1999.
- JIN, Z.; PRAMODA, K. P.; XU, G.; GOH, S. H. Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. Chemical Physics Letters, v. 337, p. 43-47, 2001.
- KAEMPGEN, M.; DUESBRG, G. S.; ROTH, S. Transparent carbon nanotube coatings. Applied Surface Science, v. 252, p. 425-429, 2005.
- KAISER, E.; COLESCOTT, R. L.; BOSSINGER, C. D.; COOK, P. I. Color Test for Detection of Free Terminal Amino Groups in the Solid-Phase Synthesis of Peptides. Analytical Biochemistry, v. 34, p. 595-598, 1970.
- KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J. E.; HATADA, K.; KITAYAMA, T; MASUDA, E. Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates). Macromolecules, v. 19, n. 8, p. 2160-2168, 1986.
- KAWANO, Y. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. In: CANEVAROLO JR., S. V. (Coordenação editorial). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2003. p. 17-39.
- KIM, H. M.; CHOI, M.-S.; JOO, J.; CHO, S. J.; YOON, H. S. Complexity in charge transport for multiwalled carbon nanotube and poly(methyl methacrylate) composites. Physical Review B, v. 74, p. 054202 1-7, 2006.
- KIM, S.T.; CHOI, H.J.; HONG, S.M. Bulk polymerized polystyrene in the presence of multiwalled carbon nanotubes. Colloid and Polymer Science, v. 285, p. 593-598, 2007.

- KIM, T.H.; DOE, C.; KLINE, S.R.; CHOI, S. Water-redispersible isolated single-walled carbon nanotubes fabricated by in situ polymerization of micelles. Advanced Materials, v. 19, p. 929–933, 2007.
- KIM, W.-S.; SONG, H. S.; LEE, B.O.; KWON, K.-H.; LIM, Y.-S.; KIM, M.-S. Electrical Properties of PVdF/PVP Composite Filled with Carbon Nanotubes Prepared by Floating Catalyst Method. Macromolecular Research, v. 10, n. 5, p 253-258, 2002.
- KOSHIO, A.; YUDASAKA, M.; ZHANG, M.; IIJIMA, S. A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication. Nano Letters, v. 1; n. 7; p. 361-363, 2001.
- KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 93, p. 394-412, 2009.
- KRUUS, P.; PATRABOY, T. J. Initiation of polymerization with ultrasound in methyl methacrylate. The Journal of Physical Chemistry, v. 89, n. 15, p. 3379-3384, 1985.
- LAVALL, R.L.; DE SALES, J.A.; BORGES, R.S.; CALADO, H.D.R.; MACHADO, J.C.; WINDMÖLLER, D.; SILVA, G.G.; LACERDA, R.G.; LADEIRA, L.O. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.
- LEONARDI, T.; MARCHESIN, M.; BARTOLI, J. R.; PEREYRA, I.; CARREÑO, M.; ABE, I. SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO PELO MÉTODO CVD PARA NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS. In: XIV SLAP (Latin American Symposium on Polymers/XII CIP Ibero American Congress on Polymers. 2014, Porto de Galinhas, Brasil.
- LI, Y-A.; TAI, N -H.; CHEN, S -K.; TSAI, T -Y. Enhancing the Electrical Conductivity of Carbon-Nanotube-Based Transparent Conductive Films Using Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles as Fillers. ACS Nano, v. 5, n. 8, p. 6500-6506, 2011.
- LINAN, L. Z.; LIMA, N. M. N.; MACIEL FILHO, R.; SABINO, M. A.; KOZLOWSKI, M. T.; MANENTI, F. Pilot-scale synthesis and rheological assessment of

- poly(methyl methacrylate) polymers: perspectives for medical application. Materials Science and Engineering C, v. 51, p. 107-116, 2015.
- LIU, M.; ZHU, T.; LI, Z.; LIU, Z. One-Step in Situ Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Grafted Single-Walled Carbon Nanotube Composites. The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 22, p. 9670-9675, 2009.
- LIU, J.; LIU, T.; KUMAR, S. Effect of solvent solubility parameter on SWCNT dispersion in PMMA. Polymer, v. 46, p. 3419-3424, 2005.
- LIPINSKA, M. E.; REBELO, S. L. H.; PEREIRA, M. F. R.; GOMES, J. A. N. F.; FREIRE, C.; FIGUEIREDO, J. L. New insights into the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with aniline derivatives. Carbon, v. 50, p. 3280-3294, 2012.
- LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia RAMAN. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- LORENÇON, E. Estudos de Nanotubos de Carbono e de Titanatos e suas Aplicações em Reações de Oxidação. 2012. 157f. Tese (Doutorado em Ciências - Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- LU, K.L. ; LAGO, R. M; CHEN, Y. K; GREEN, M.L.H.; HARRIS, P.J.F.; TSANG, S.C. Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound. Carbon, v. 34, p. 814-816, 1996.
- MA, P.-C.; SIDDIQUI, N.A.; MAROM G.; KIM, J.-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites: Part A, v.41, p. 1345-1367, 2010.
- MACDIARMID, A. G.; Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. Reviews of Modern Physics, v. 73, n. 3; p. 701-712, 2001.
- MANO, H. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros. São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher Ltda, 1999. 191 p.
- MARCHESIN, M. S.; CECCI, R.; BRESSANIN, J. M.; BARTOLI, J. R.; FERNANDES, E. G. Nanocompósitos de PMMA/NTCPM como eletrodos transparentes obtidos via polimerização in situ. In: XIX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. 2012, Búzios, RJ, Brasil.

- MARCHESIN, M. S.; PRADO, B. R.; BARTOLI, J. R. Synthesis of PMMA/MWCNT nanocomposites by *in situ* polymerization using ultrasonic probe stirring. In: Europolymer Conference (Eupoc). 2015, Gargano, Itália.
- MARIMUTHU, E.; MURUGESAN, V. Influence of ultrasonic condition on phase transfer catalyzed radical polymerization of methyl methacrylate in two phase system – A kinetic study. Ultrasonics Sonochemistry, 2016 Disponível online: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.08.028>>
- MARK, J. E. Polymer Data Handbook. New York: Oxford University Press, Inc., 1999. 1012 p.
- MATHUR, R. B.; PANDE, S.; SINGH, B.P.; DHAMI, T.L. Electrical and Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes Reinforced PMMA and PS Composites. Polymer composites, v. 29, n. 7, p. 717-727, 2008.
- MCNALLY, T.; PÖTSCHKE, P.; HALLEY, P.; MURPHY, M.; MARTIN, D.; BELL, S. E. J.; BRENNAN, G. P.; BEIN, D.; LEMOINE, P.; QUINN, J. P. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites. Polymer, v. 46, p. 8222-8232, 2005.
- MCNEILL, I.C. A study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis. European Polymer Journal, v. 4, p. 21-30, 1968.
- MÉNARD-MOYON, C.; FABBRO, C.; PRATO M.; BIANCO, A. One-pot triple functionalization of carbon nanotubes. Chemistry - A European Journal, v. 17, p. 3222-3227, 2011.
- MICOLI, A. Functionalization of Carbon Nanotubes for the Construction of Supramolecular Nanostructured Materials. 2012. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias Química e Farmacêutica) – Università degli Studi di Trieste, Trieste, Itália, 2012.
- MIRRI, F.; MA, A. W. K.; HSU, T. T.; BEHABTU, N; EICHMANN, S. L.; TOUNG, C. C.; TSENTALOVICH, D. E.; PASQUALI, M. High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. ACS Nano, v. 6, n. 11, p. 9737-9744, 2012.
- MOON, J.S.; PARK, J.H.; LEE, T.Y.; KIM, Y.W.; YOO, J.B.; PARK, C.Y.; KIM, J.M.; JIN, K.W. Transparent conductive film based on carbon nanotubes and

- PEDOT composites. Diamond & Related Materials, v. 14, p. 1882-1887, 2005.
- NAEIMI, H.; GOLESTANZADEH, M.; ZAHRAIE, Z. Synthesis of potential antioxidants by synergy of ultrasound and acidic graphene nanosheets as catalyst in water. International Journal of Biological Macromolecules, v. 83, p. 345-357, 2016.
- NIEN, Y.-H.; HUANG, C. The mechanical study of acrylic bone cement reinforced with carbon nanotube. Materials Science and Engineering B, v. 169, p. 134-137, 2010.
- NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; PEREA, D. E.; KANG, C. B.; ZHAO, B.; PAL, S. K.; WYANT, A. E.; ITKIS, M. E., HADDON, R. C. Ultrasonic Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, v. 107, n. 34, p. 8799-8804, 2003.
- ODIAN, G. Principles of polymerization. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. 371 p.
- O'REILLY, J. M; MOSHER, R. A; Conformational energies of stereoregular poly(methyl methacrylate) by Fourier transform infrared spectroscopy. Macromolecules, v. 14, p. 602-608, 1981.
- PARK, S.J.; CHO, M.S.; LIM, S.T.; CHOI, H.J.; JHON, M.S. Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by InSitu Bulk Polymerization. Macromolecular Rapid Communications, v. 24, p. 1070-1073, 2003.
- PARK, S.J.; LIM, S.T.; CHO, M.S.; KIM, H.M.; JOO, J.; CHOI, H.J. Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite. Current Applied Physics 5, p. 302-304, 2005.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. (1934). Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7 ed. Nova York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 1997. 2640 p.
- PETERSON, J.D.; VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. Kinetic study of stabilizing effect of oxygen on thermal degradation of poly(methyl methacrylate). The Journal of Physical Chemistry B, v. 103, n. 38, 8087-8082, 1999.
- PIMENTA, M. A. (coordenador). Annual Activity Report 2009-2010 (Internet). National Institute of Science and Technology of Carbon Nanomaterials -

- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais FAPMIG - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq. Belo Horizonte, 2010. 33 p. Disponível em: <<http://inct.cnpq.br/documents/10192/125065/Marcos-Assuncao-Pimenta.pdf/3a77e83c-d177-4f8c-9587-07bb2afd6d4b>> Acessado em: Dezembro/2016.
- PLASTIC NEWS, 2016. Disponível em < <http://www.plasticsnews.com/>>. Acessado em 06/11/2016.
- PRADO, B. R. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de PMMA/MMTO Via Polimerização In Situ Assistida por Ultrassom. 2015. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2015.
- PRATO, M.; KOSTARELOS, K.; BIANCO, A. Functionalized Carbon Nanotubes in Drug Design and Discovery. Accounts of Chemical Research, v. 41, n. 1, p. 60-68, 2008.
- PRICE, G. J. Ultrasonically enhanced polymer synthesis. Ultrasonics Sonochemistry, v. 3, p. S229-S238, 1996.
- PRICE, G. J.; NORRIS, D. J.; WEST, P. J. polymerization of methyl methacrylate initiated by ultrasound. Macromolecules, v. 25, n. 24, p. 6447-6454, 1992.
- PRICE, G. J.; WEST, P. J.; SMITH, P. F. Control of polymer structure using power ultrasound. Ultrasonics Sonochemistry, v. 1, n. 1, p. S51-S56, 1994.
- PÖTSCHKE, P.; VILLMOW, T; KRAUSE, B. Melt mixed PCL/MWCNT composites prepared at different rotation speeds: Characterization of rheological, thermal, and electrical properties, molecular weight, MWCNT macrodispersion, and MWCNT length distribution. Polymer, v. 54, p. 3071-3078, 2013.
- QIAN, D.; WAGNER, G.J.; LIU, W.K.; YU, M.F.; RUOFF, R.S. Mechanics of carbon nanotubes. Applied Mechanics Reviews, v. 55, n. 6, p. 495-533, 2002.
- QSONICA. Manual de Operação. Sonicator - Ultrasonic Processor - Part No. Q700. Newtown, USA. 2016. 32 p. Disponível em: <[http://www.sonicator.com/literature/manuals/q700manual\\_rev\\_6-12.pdf](http://www.sonicator.com/literature/manuals/q700manual_rev_6-12.pdf)>. Acessado em: Dezembro/2016.

- RAMADAN, A. A.; GOULD, R. D.; ASHOUR, A. On the Van der Pauw method of resistivity measurements. Thin Solids Films, v. 239, p. 272-275, 1994.
- RAO, A. M.; EKLUND, P. C.; BANDOW, S.; THESS, A.; SMALLEY, R. E. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering. Nature, v. 338, p. 257-259, 1997.
- RASMUSSEN, K.; MAST, J.; TEMMERMAN, P.-J.; VERLEYSEN, E.; WAEGENEERS, N.; VAN STEEN, F.; PIZZOLON, J. C.; TEMMERMAN, L.; VAN DOREN, E.; JENSEN, K. A.; BIRKEDAL, R.; CLAUSEN, P. A.; KEMBOUCHE, Y.; THIERIET, N.; SPALLA, O.; GUIOT, C.; ROUSSET, D.; WITSCHGER, O.; BAU, S.; BIANCHI, B.; SHIVACHEV, B.; DIMOWA, L.; NIKOLOVA, R.; NIHTIANOVA, D.; TARASSOV, M.; PETROV, O.; BAKARDJIEVA, S.; MOTZKUS, C.; LABARRAQUE, G.; OSTER, C.; COTOGNO, G.; GAILLIARD, C. Multi-walled Carbon Nanotubes, NM-400, NM-401, NM-402, NM-403: Characterisation and Physico-Chemical Properties – 2014 Report (Internet). European Commission. EUR 26796 EN – Joint Research Centre – Institute for Health and Consumer Protection. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. 116 p. Disponível em: <<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC91205/mwcnt-online.pdf>>. Acessado em: Novembro/2016.
- RAFFAELLE, R. P.; LANDI, B. J.; HARRIS, J. D.; BAILEY, S. G.; HEPP, A. F. Carbon nanotubes for power applications. Materials Science and Engineering B, v. 116, p. 233-243, 2005.
- REBELO, S. L. H.; GUEDES, A.; SZEFCZYK, M. E.; PEREIRA, A. M.; ARAÚJO, J. P.; FREIRE, C. Progress in the Raman spectra analysis of covalently functionalized multiwalled carbon nanotubes: unraveling disorder in graphitic materials. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 18, p. 12784-12796, 2016.
- RODRIGUES, L. A. R. Efeito de argilas organofílicas na estrutura e propriedades de nanocompósitos de poli(metacrilato de metila). 2013. 199 f. Tese de Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A.F; Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. 3. ed. Campinas: Cárita, 2014. 358 p.

- ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.
- ROWELL, M. W.; TOPINKA, M. A.; MCGEHEE, M.D.; PRALL, H.-J; DENNLER, G.; SARICIFTCI, N. S.; HU, L.; GRUNER, G. Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, v. 88, 2006.
- SAFADI, B.; ANDREWS, R.; GRULKE, E. A. Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites: Synthesis and Characterization of Thin Films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 84, p. 2660-2669, 2002.
- SAITO, R.; HOFMANN, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A; DRESSELHAUS, M.S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, v. 60, n. 3, p. 413-550, 2011.
- SARAN, N.; PARIKH, K.; SUH, D.-S.; MUÑOZ, E.; KOLLA, H.; MANOHAR, S. K. Fabrication and Characterization of Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Flexible Plastic Substrates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, p. 4462-4463, 2004.
- SAUNDERS, B. R.; TURNER, M. L.; Nanoparticle-polymer photovoltaic cells. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 138, p. 1-23, 2008.
- SCHMIDT R. H.; KINLOCH, I. A.; BURGESS, A. N.; WINDLE, A. H. The Effect of Aggregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films. *Langmuir*, v. 23, n. 10, p. 5707-5712, 2007.
- SEMICONDUCTOR EQUIPMENT AND MATERIALS INTERNATIONAL (SEMI) STANDARDS. MF43-0705: Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials. San Jose, 2005. 9 p.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- SLONE, R. V. Methacrylic Ester Polymers. In: MARK, H.F.; BIKALES, N.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G.; KROSCWITZ, J.I. (editores). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v. 3., 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. p 249-277.
- SONG, Y. I.; KIM, G. Y.; CHOI, H. K.; JEONG, H. J.; KIM, K. K.; YANG, C. M.; LIM, S. C.; AN, K. H.; JUNG, K. T.; LEE, Y. H. Fabrication of Carbon Nanotube

- Field Emitters Using a Dip-Coating Method. Chemical Vapor Deposition, v. 12, p. 375–379, 2006.
- STOBINSK, L.; LESIAK, B.; KÖVÉR, L.; TÓTH, J.; BINIAK, S.; TRYKOWSKI, G.; JUDEK, J. Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods. Journal of Alloys and Compounds, v. 501, p. 77-84, 2010.
- SUSLICK, K. S.; PRICE, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. Annual Review of Materials Science, v. 29, p. 295-326, 1999.
- TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. Chemical Reviews, v. 106, n. 3, p. 1105-1136, 2006.
- THOMAS, K. J.; SHEEBA, M.; NAMPOORI, V. P. N.; VALLABHAN, C. P. G.; RADHAKRISHNAN, P. Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibers excited by a 532 nm diode pumped solid state laser. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, v. 10, p. 055303 1-5, 2008.
- THSTENSON, E.T.; REN, Z. F.; CHOU, T. -W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites Science and Technology, v. 61, p. 1899–1912, 2001.
- TOMA, F. M. Covalently functionalized carbon nanotubes and their biological applications. 2009. 137 f. 2009. 137 f. Tese (Doctor Philosophiae) – Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati, Trieste, Itália, 2009.
- TURI, E. A. Thermal Characterization of Polymeric Materials. (1981). 2 ed. New York: Academic Press, Inc., 1997. v. 1.
- UO, M.; AKASAKA, T.; WATARI, F.; SATO, Y.; TOHJI, K. Toxicity evaluations of various carbon nanomaterials. Dental Materials Journal, v. 30, p. 245–263, 2011.
- VAN DER PAUW, L. J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary shape. Philips Technical Review, v.20, p.220-224, 1959.
- VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. Advances in Colloid and Interface Science, v. 130, p. 31-46, 2006.
- VARELA-RIZO, H.; OCA, G. M.; RODRIGUEZ-PASTOR, I.; MONTI, M.; TERENCEZI, A.; MARTIN-GULLON, I. Analysis of the electrical and rheological behavior

- of different processed CNF/PMMA nanocomposites. Composites Science and Technology, v. 72, p. 218-224, 2012.
- VIEN, D.L.; COLTHUP, N.B.; FATELEY, W.G.; GRASSELLI, J.G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. London: Academic Press, 1991. 503 p.
- WANG, C.; GUO, Z.-X.; FU, S.; WU, W.; ZHU, D. Polymers containing fullerene or carbon naotube structures. Progress in Polymer Science, v. 29, p. 1079-1141, 2004.
- WANG, R; TAO, J; YU, B.; DAI, L. Characterization of multiwalled carbon nanotube-polymethyl methacrylate composite resins as denture base materials. The Journal of Prothetic Dentistry, v. 3, n. 4, p. 318-326, 2014.
- WILLIS, H. A.; ZICHY; V. J. I.; HENDRA, P. J. The Laser-Raman and Infra-red Spectra of Poly(Methyl Methacrylate). Polymer, v. 10, p.737-746, 1969.
- YOUNG, R. J.; LOVELL, P.A.; An Introduction To Polymers. 2 ed. Boca Raton, FL; London: CRC Press, 1991. 443 p.
- YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C.E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. Carbon, v. 45, p. 618–623, 2007.
- ZHANG, M.; YUDASAKA, M.; KOSHIO, A.; IJIMA, S. Effect of polymer and solvent on purification and cutting of single-wall carbon nanotubes. Chemical Physics Letters, v. 349, p. 25-30, 2001.
- ZHANG, D.; RYU, K.; LIU, X.; POLIKARPOV, E.; LY, J.; TOMPSON, M.E.; ZHOU, C. Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application In Organic Light-Emitting Diodes. Nano Letters, v. 6, n. 9, p. 1880-1886, 2006.
- ZHOU, W.; OOI, Y.H; RUSSO, R; PAPANЕК, P; LUZZI, D.E; FISCHER, J.E; BRONIKOWSKI, M.J; WILLIS, P.A; SMALLEY, R.E. Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO. Chemical Physics Letters, v. 350 1–2, p. 6-14, 2001.

## APÊNDICE 1. ESPECTROS RAMAN DOS NTCPM

Na Figura 68 são apresentados os espectros obtidos com 3 repetições para os NTCPM de origem chinesa e com 5 repetições para os NTCPM fornecidos pela UFMG, conforme metodologia descrita na seção 3.2.3. Na Tabela 51 estão os valores de número de onda e intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para cada experimento. Os valores médios estão apresentados na seção 3.3.2, bem como a discussão dos resultados.

**Figura 68. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs Chengdu antes e após as etapas de funcionalização e desproteção (*p*-Chengdu, *f*-Chengdu e *d*-Chengdu) com 3, 5 e 5 repetições, respectivamente.**

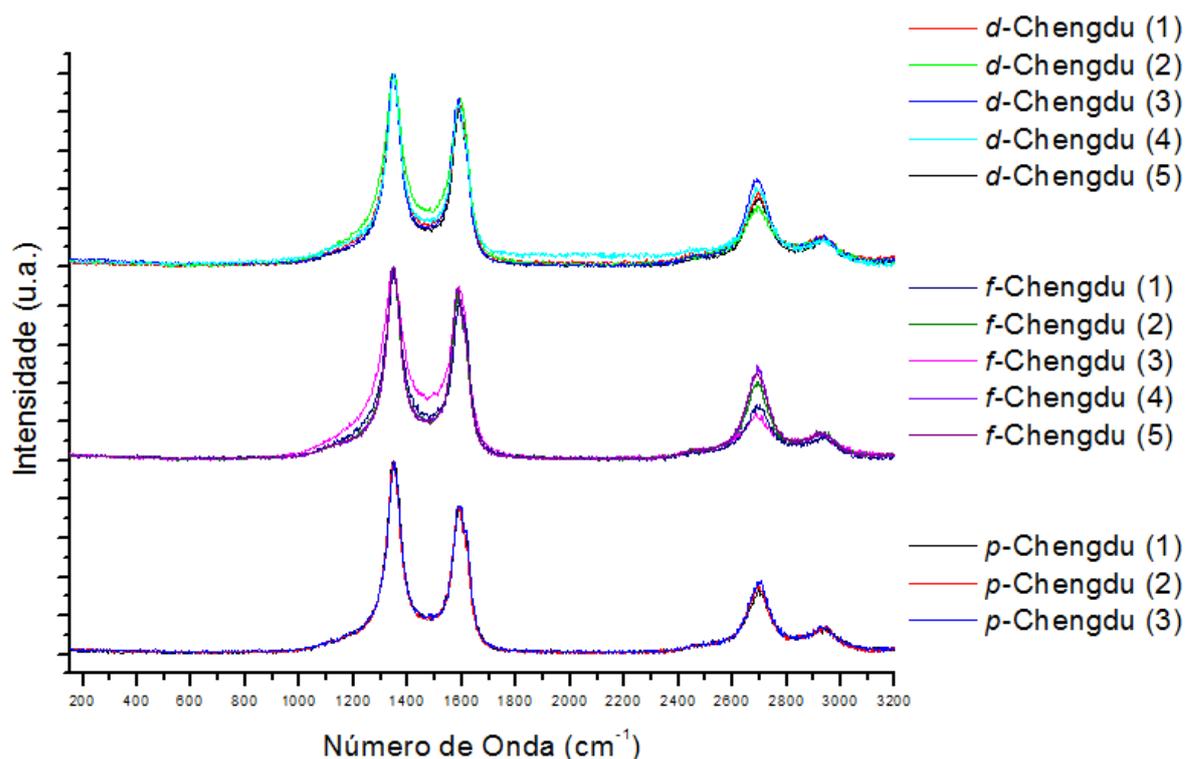


Figura 69. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs UFMG 87 antes e após as etapas de funcionalização e desproteção (*p*-UFMG 87, *f*-UFMG 87 e *d*-UFMG 87) com 5 repetições cada.

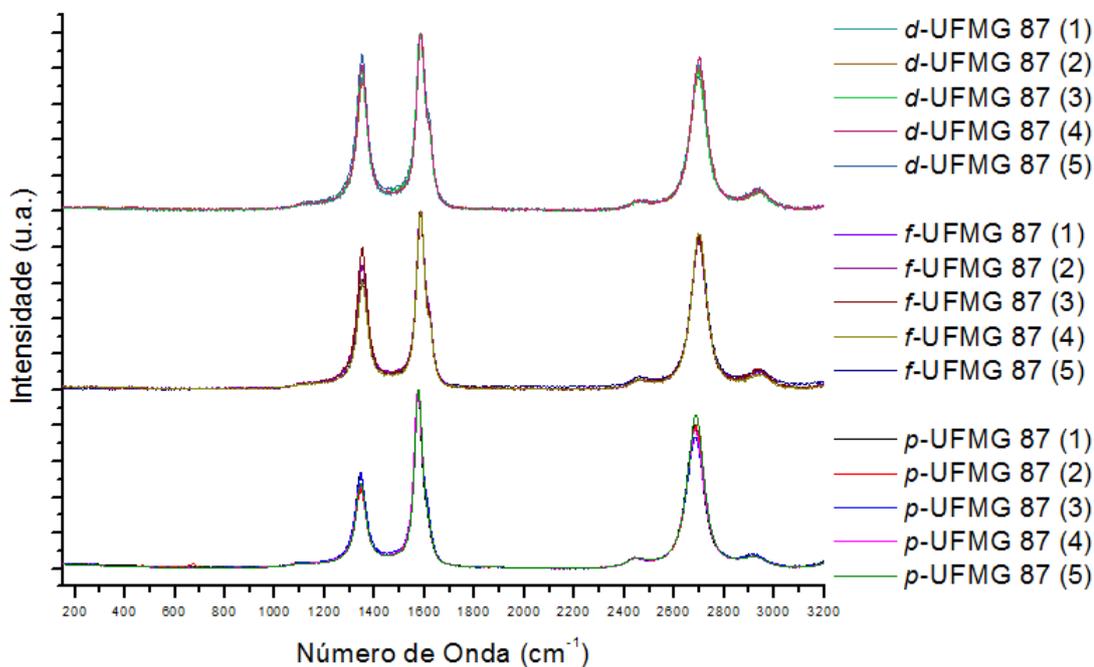
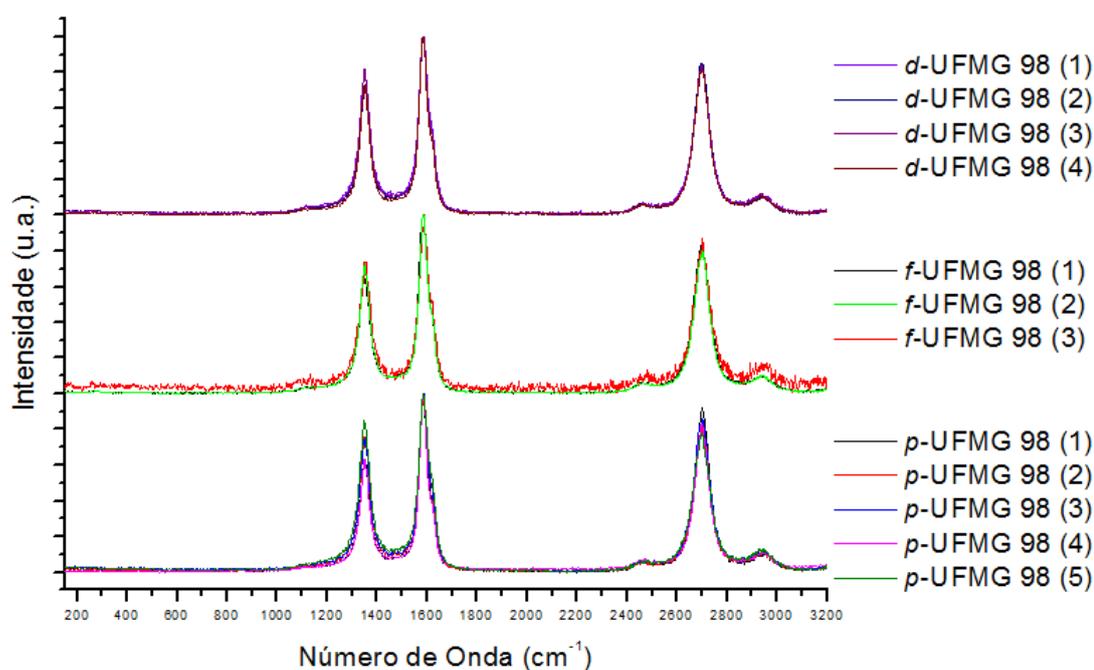


Figura 70. Espectros Raman (532 nm) dos NTCPMs UFMG 98 antes e após as etapas de funcionalização e desproteção (*p*-UFMG 98, *f*-UFMG 98 e *d*-UFMG 98) com 5, 3 e 4 repetições cada.



**Tabela 51. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de NTCPM**

Amostra	D		G		G'	
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)
<i>p</i> -Chengdu (1)	1.348,33	1,00	1.591,51	0,76	2.696,81	0,35
<i>p</i> -Chengdu (2)	1.346,91	1,00	1.587,38	0,75	2.694,44	0,36
<i>p</i> -Chengdu (3)	1.349,75	1,00	1.590,13	0,77	2.699,19	0,38
<i>f</i> -Chengdu (1)	1.349,77	1,00	1.594,27	0,83	2.701,57	0,29
<i>f</i> -Chengdu (2)	1.348,35	1,00	1.586,02	0,86	2.694,45	0,41
<i>f</i> -Chengdu (3)	1.346,93	1,00	1.590,15	0,90	2.686,14	0,25
<i>f</i> -Chengdu (4)	1.351,18	1,00	1.581,88	0,89	2.692,08	0,49
<i>f</i> -Chengdu (5)	1.346,93	1,00	1.586,02	0,89	2.688,52	0,46
<i>d</i> -Chengdu (1)	1.342,67	1,00	1.590,15	0,86	2.696,83	0,38
<i>d</i> -Chengdu (2)	1.351,18	1,00	1.590,15	0,87	2.693,27	0,32
<i>d</i> -Chengdu (3)	1.342,67	1,00	1.587,39	0,87	2.689,71	0,46
<i>d</i> -Chengdu (4)	1.346,93	1,00	1.588,77	0,84	2.687,33	0,41
<i>d</i> -Chengdu (5)	1.346,93	1,00	1.588,77	0,80	2.705,12	0,36
<i>p</i> -UFMG 87 (1)	1.345,76	0,45	1.575,24	1,00	2.686,36	0,86
<i>p</i> -UFMG 87 (2)	1.342,92	0,54	1.572,48	1,00	2.682,80	0,80
<i>p</i> -UFMG 87 (3)	1.344,34	0,45	1.575,24	1,00	2.687,55	0,81
<i>p</i> -UFMG 87 (4)	1.344,34	0,54	1.575,24	1,00	2.681,61	0,74
<i>p</i> -UFMG 87 (5)	1.344,34	0,48	1.572,48	1,00	2.683,98	0,78
<i>f</i> -UFMG 87 (1)	1.351,22	0,70	1.581,91	1,00	2.702,78	0,86
<i>f</i> -UFMG 87 (2)	1.351,22	0,70	1.584,67	1,00	2.696,85	0,82
<i>f</i> -UFMG 87 (3)	1.351,22	0,80	1.581,91	1,00	2.696,85	0,88
<i>f</i> -UFMG 87 (4)	1.346,96	0,62	1.583,29	1,00	2.695,67	0,88
<i>f</i> -UFMG 87 (5)	1.351,22	0,6189	1.583,29	1,00	2.699,22	0,86
<i>d</i> -UFMG 87 (1)	1.348,38	0,74948	1.583,29	1,00	2.696,85	0,83
<i>d</i> -UFMG 87 (2)	1.348,38	0,72	1.584,67	1,00	2.696,85	0,80
<i>d</i> -UFMG 87 (3)	1.351,22	0,79	1.581,91	1,00	2.694,48	0,78
<i>d</i> -UFMG 87 (4)	1.346,96	0,82	1.583,29	1,00	2.702,78	0,86
<i>d</i> -UFMG 87 (5)	1.348,38	0,88	1.584,67	1,00	2.700,41	0,77
<i>p</i> -UFMG 98 (1)	1.348,60	0,62	1.584,88	1,00	2.701,78	0,92
<i>p</i> -UFMG 98 (2)	1.350,02	0,76	1.584,88	1,00	2.699,41	0,81
<i>p</i> -UFMG 98 (3)	1.351,44	0,75	1.587,64	1,00	2.702,96	0,86
<i>p</i> -UFMG 98 (4)	1.350,02	0,64	1.583,51	1,00	2.697,04	0,83
<i>p</i> -UFMG 98 (5)	1.347,18	0,85	1.583,51	1,00	2.698,22	0,78
<i>f</i> -UFMG 98 (1)	1.348,38	0,65	1.584,67	1,00	2.695,67	0,83
<i>f</i> -UFMG 98 (2)	1.351,22	0,73	1.584,67	1,00	2.702,78	0,80
<i>f</i> -UFMG 98 (3)	1.355,47	0,74	1.588,80	1,00	2.701,60	0,87
<i>d</i> -UFMG 98 (1)	1.349,80	0,81	1.586,05	1,00	2.701,60	0,81
<i>d</i> -UFMG 98 (2)	1.349,80	0,71	1.583,29	1,00	2.701,60	0,85
<i>d</i> -UFMG 98 (3)	1.349,80	0,82	1.584,67	1,00	2.698,04	0,84
<i>d</i> -UFMG 98 (4)	1.351,22	0,73	1.581,91	1,00	2.701,60	0,82

## APÊNDICE 2. MASSAS UTILIZADAS NAS SÍNTESES DOS NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NTCPM

Conforme descrito na seção 4.2.2, as massas utilizadas na síntese dos nanocompósitos de PMMA e NTCPM *p*-UFMG 98 estão apresentadas na Tabela 52.

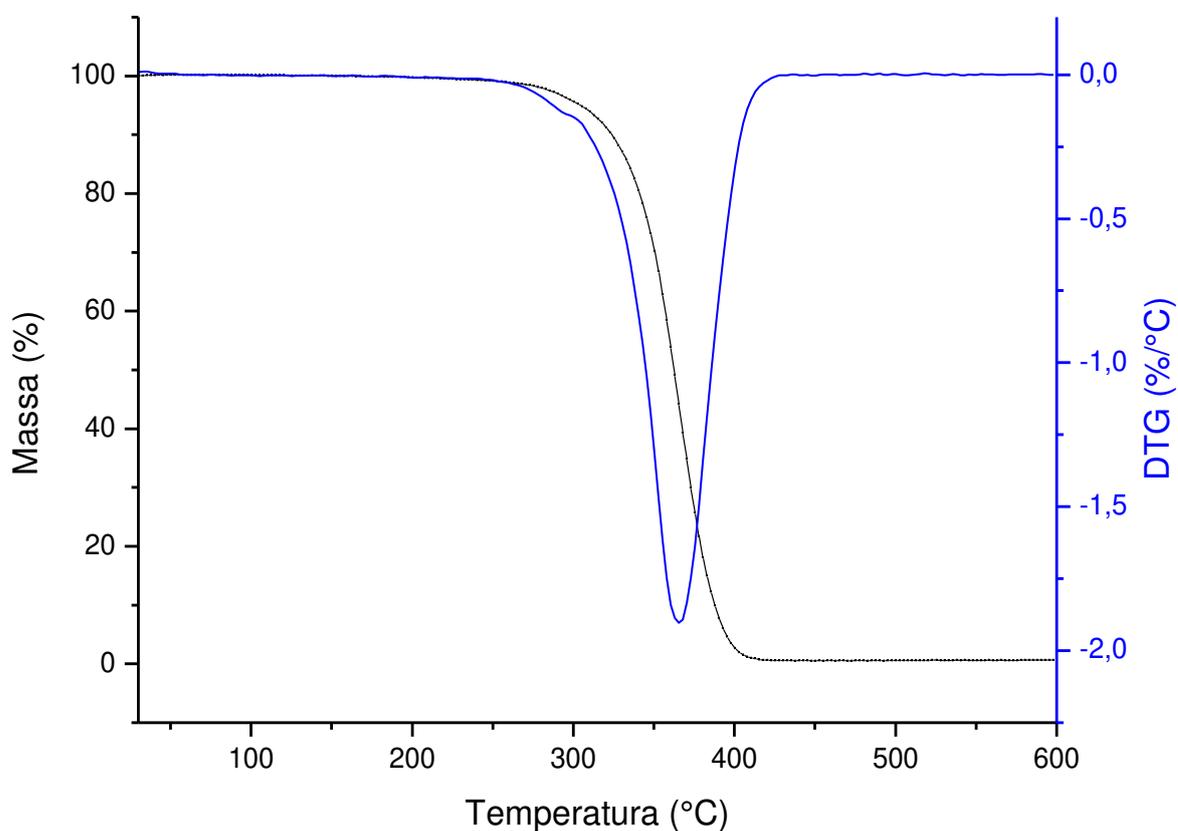
**Tabela 52. Massas dos materiais adicionados em 75 mL de clorofórmio nas sínteses dos nanocompósitos de PMMA/NTCPM**

Ensaio	Massa MMA (g)	Massa NTCPM (g)	Massa AIBN (g)
1	25,0562	0,2508	0,2061
2	25,0874	0,5042	0,2067
3	25,1485	0,2510	0,2068
4	25,0176	0,5027	0,2057
5	25,0538	0,3753	0,2064
6	25,2392	0,3754	0,2064
7	25,0172	0,3752	0,2062
8	25,0008	0,2004	0,2054
9	25,0283	0,5515	0,2077
10	25,0447	0,3745	0,2061
11	25,0059	0,3737	0,2065
0,5%A26	25,0089	0,1251	0,2058
5%A26	24,5769	1,2500	0,2074
10%A26	24,9798	2,4757	0,2101

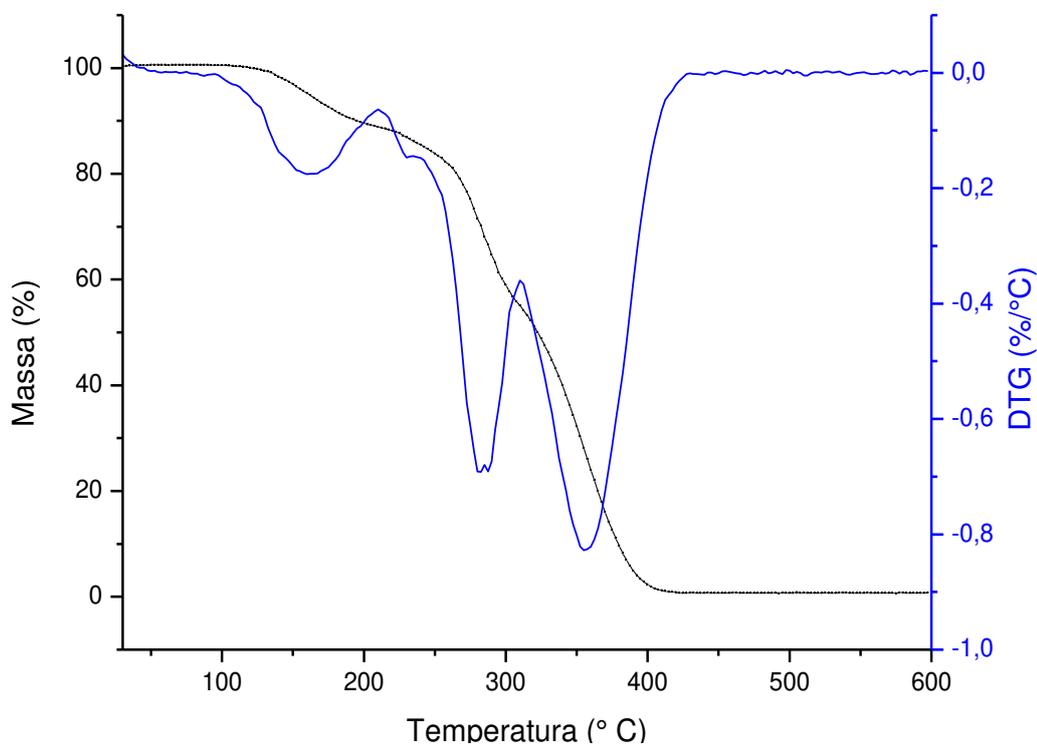
### APÊNDICE 3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas de TG e DTG da decomposição térmica das amostras de PMMA e de PMMA/NTCPM em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min estão apresentadas a seguir. Os experimentos foram realizadas conforme a metodologia apresentada na seção 4.2.4 b e a discussão dos resultados está na seção 4.3.3.

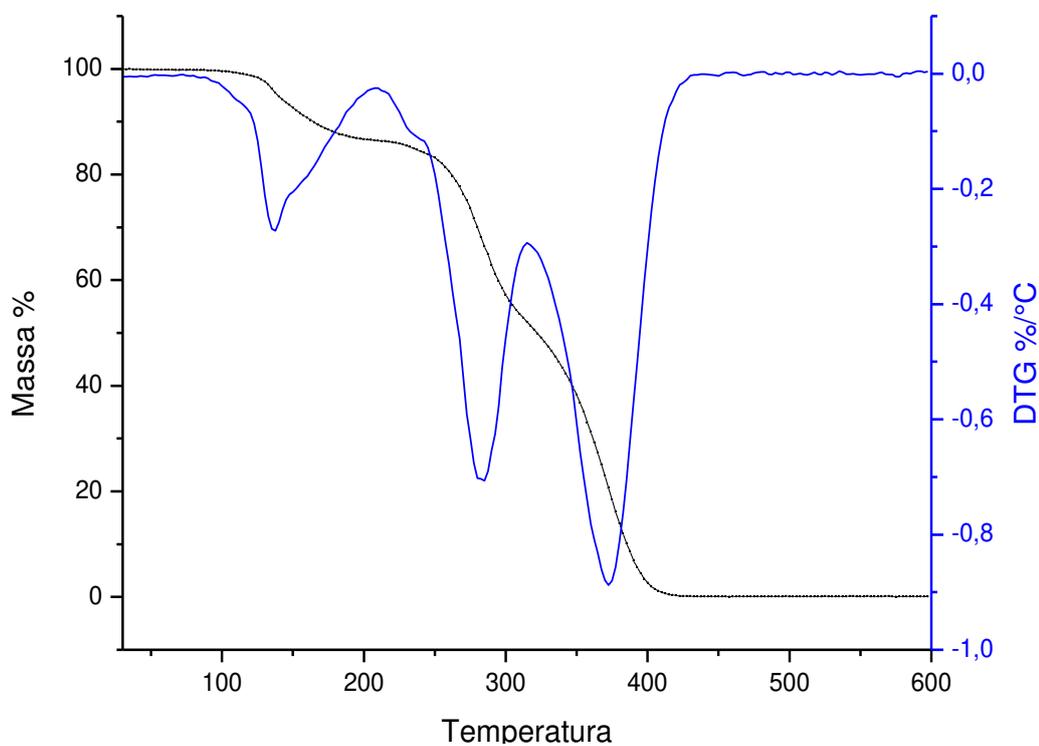
**Figura 71. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA Plexiglas® em nitrogênio a 10 °C/min.**



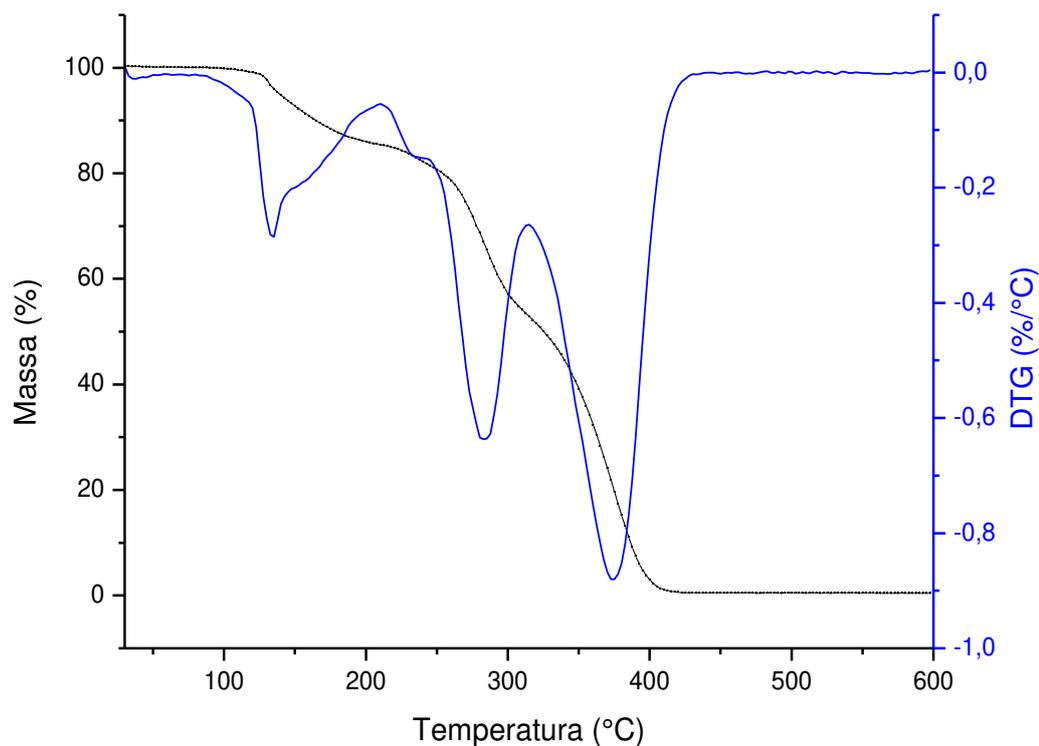
**Figura 72. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 0 em nitrogênio a 10 °C/min.**



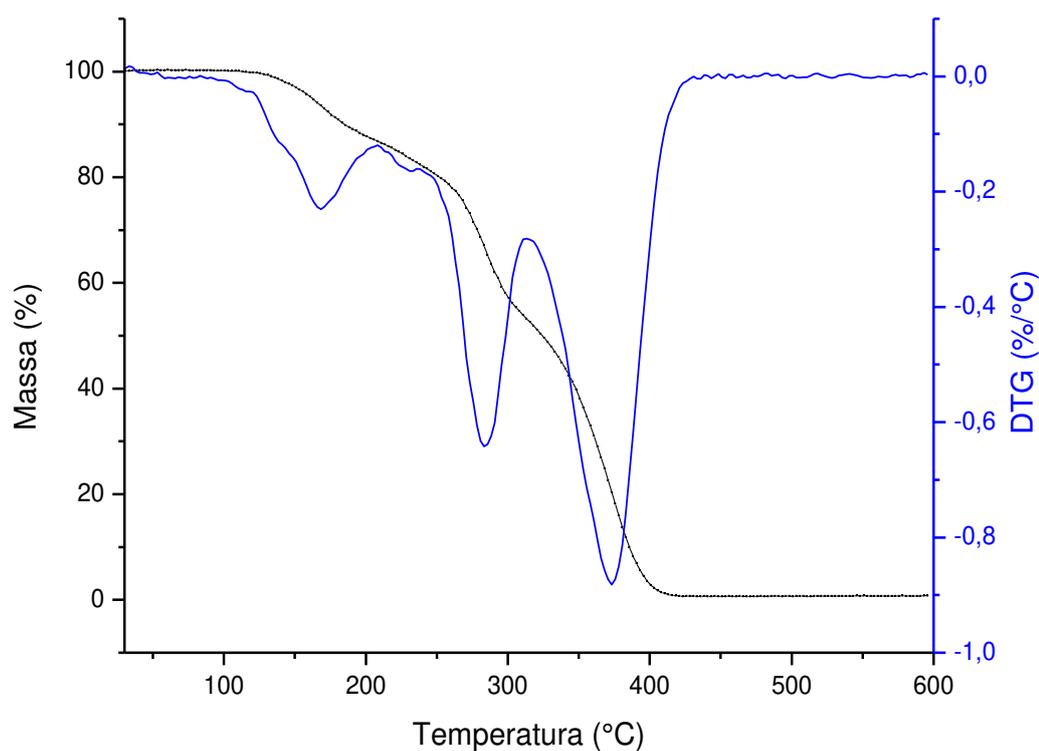
**Figura 73. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 26 em nitrogênio a 10 °C/min.**



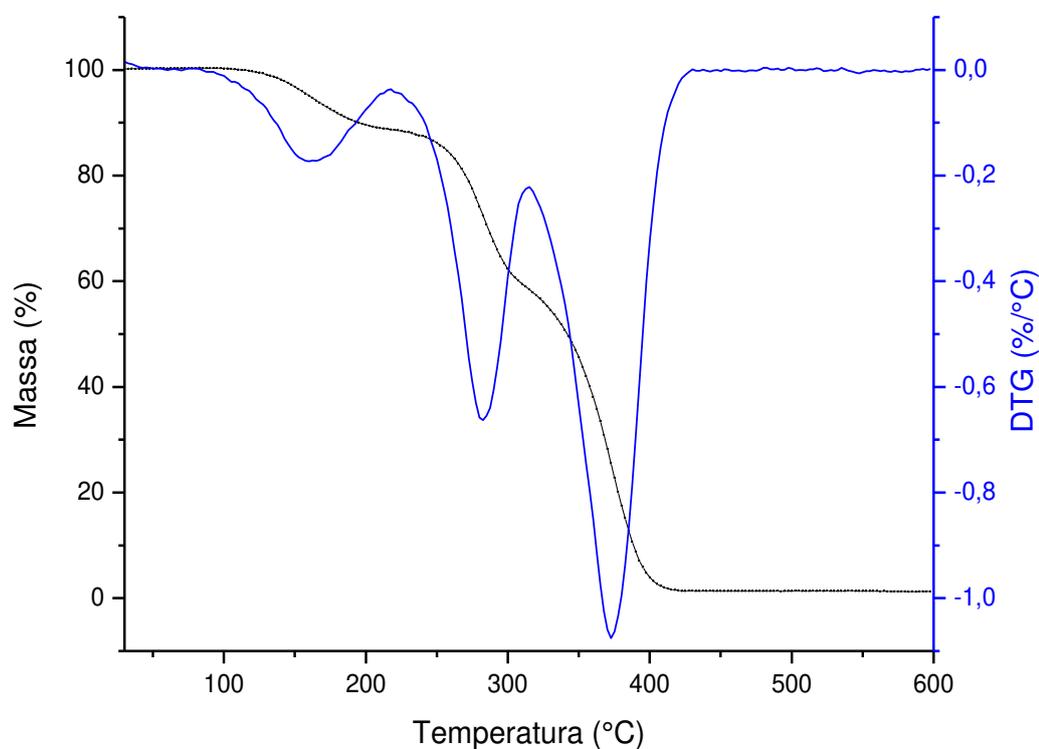
**Figura 74. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 38 em nitrogênio a 10 °C/min.**



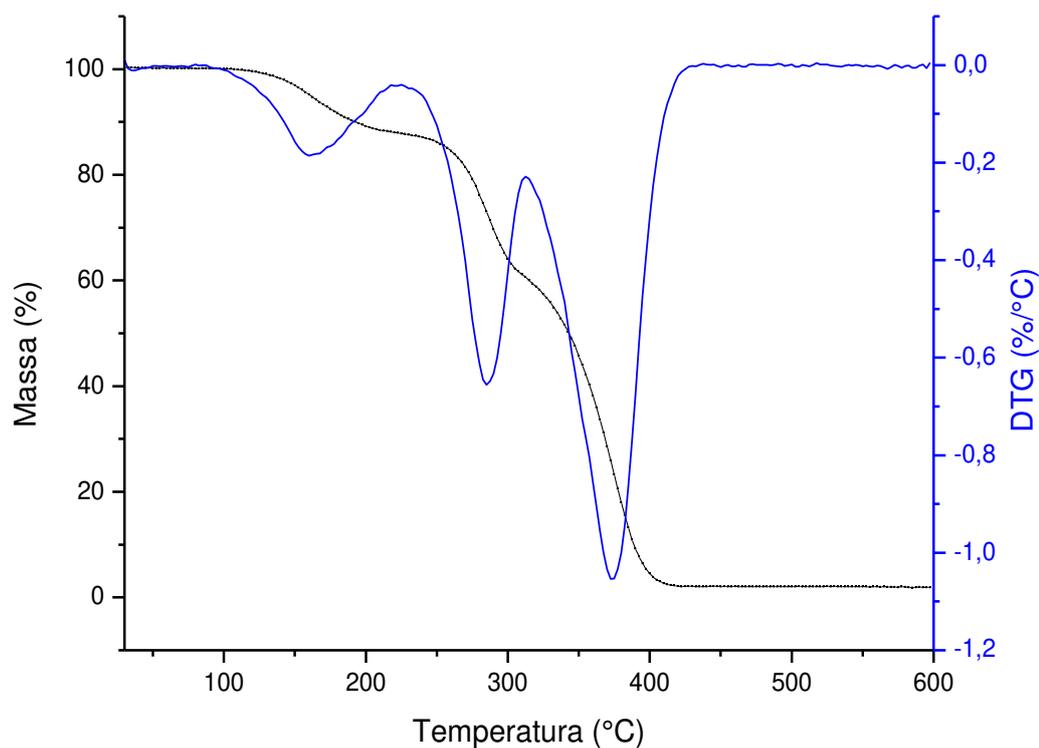
**Figura 75. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do PMMA 50 em nitrogênio a 10 °C/min.**



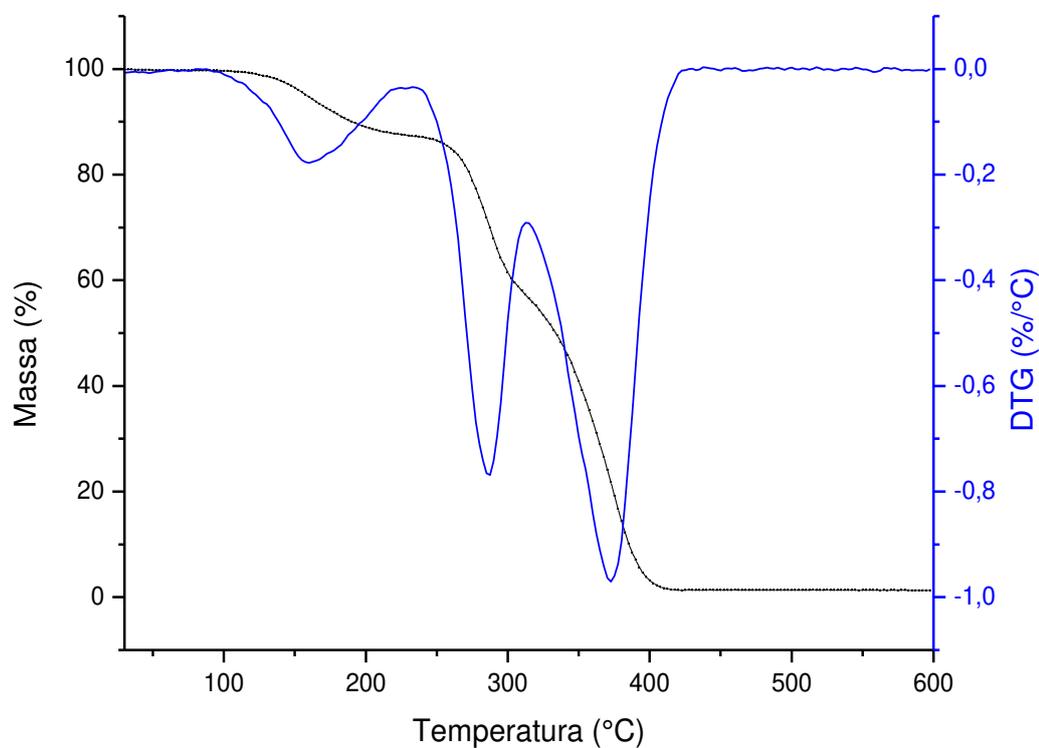
**Figura 76. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 1 em nitrogênio a 10 °C/min.**



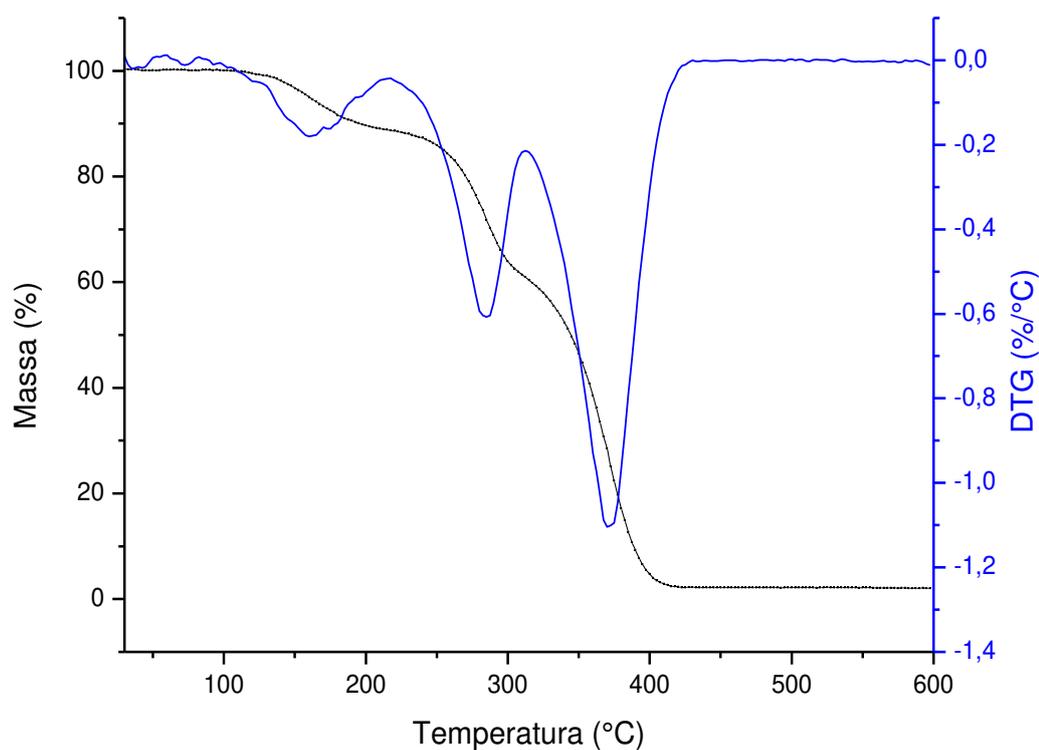
**Figura 77. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 2 em nitrogênio a 10 °C/min.**



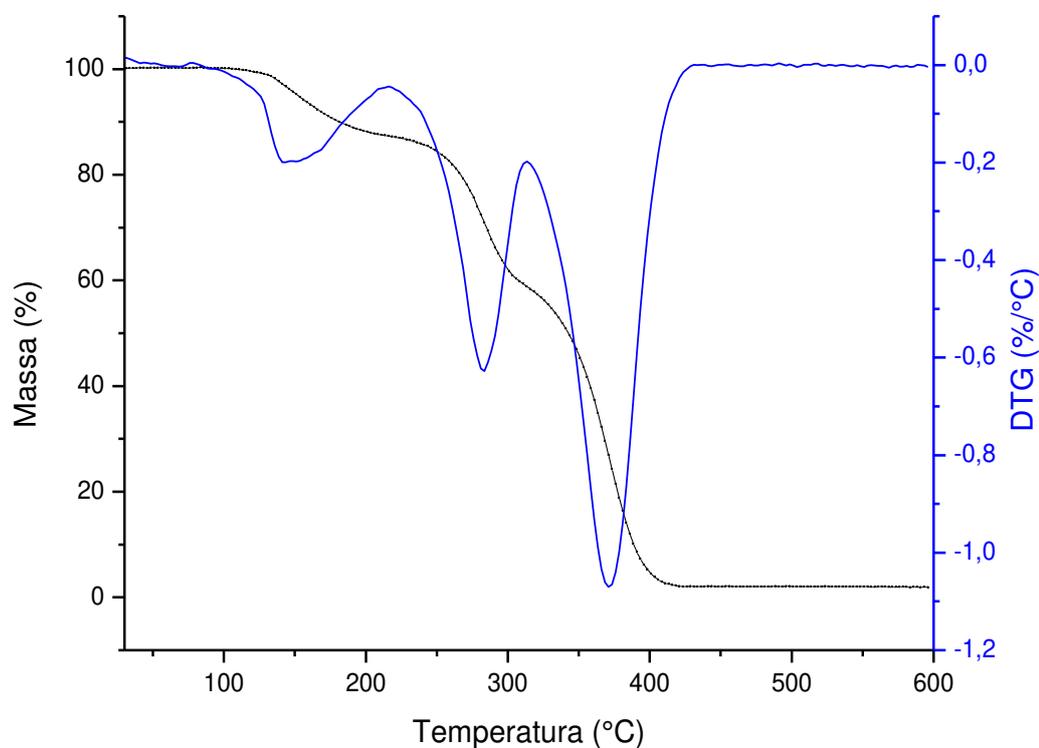
**Figura 78. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 3 em nitrogênio a 10 °C/min.**



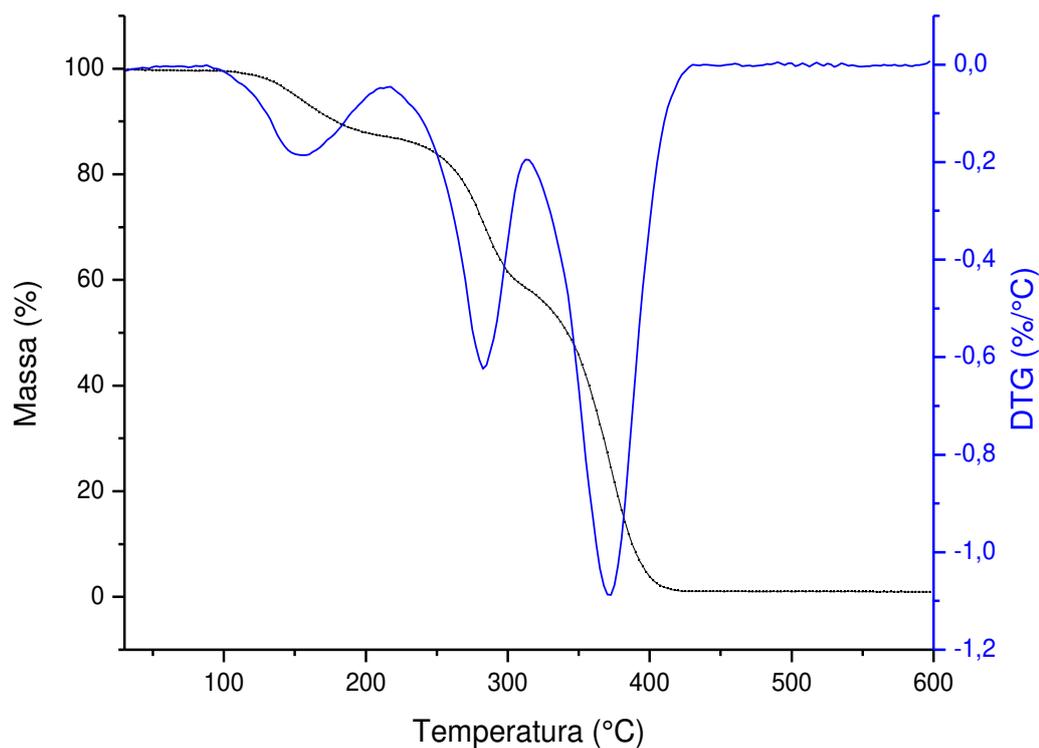
**Figura 79. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 4 em nitrogênio a 10 °C/min.**



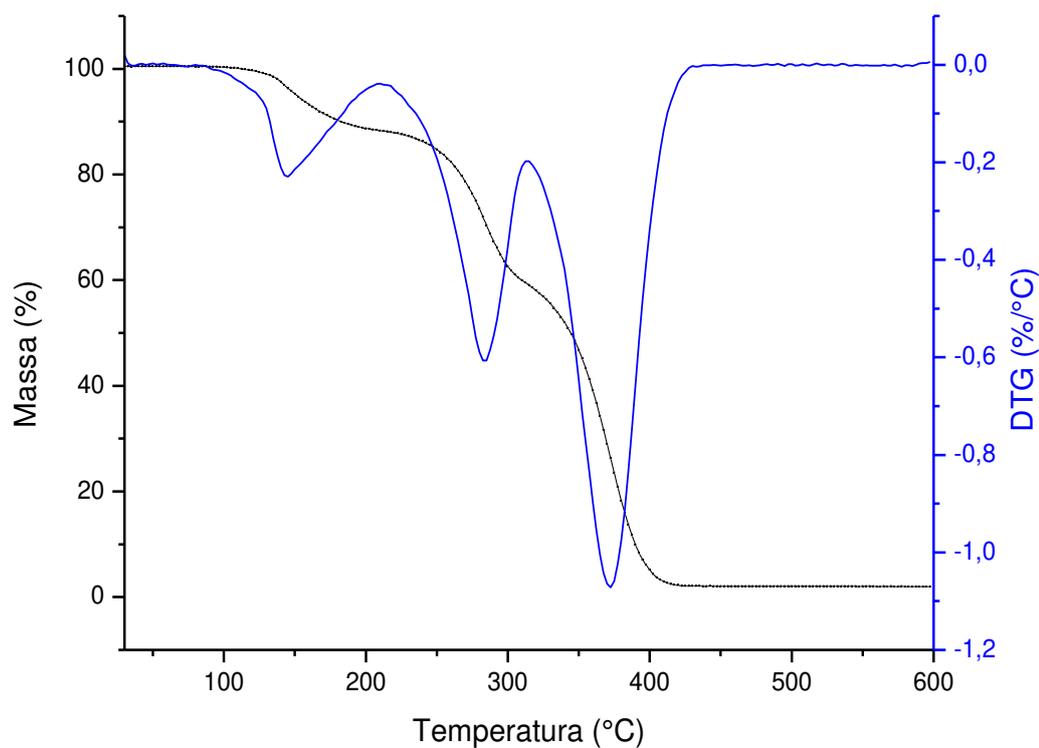
**Figura 80. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 5 em nitrogênio a 10 °C/min.**



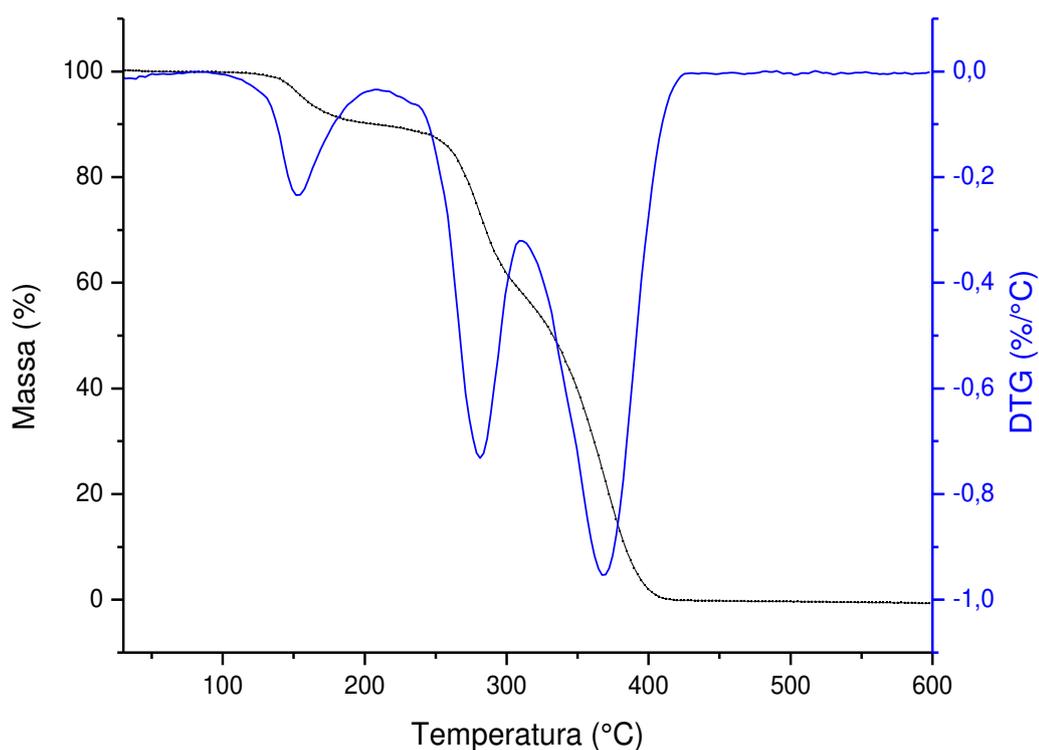
**Figura 81. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 6 em nitrogênio a 10 °C/min.**



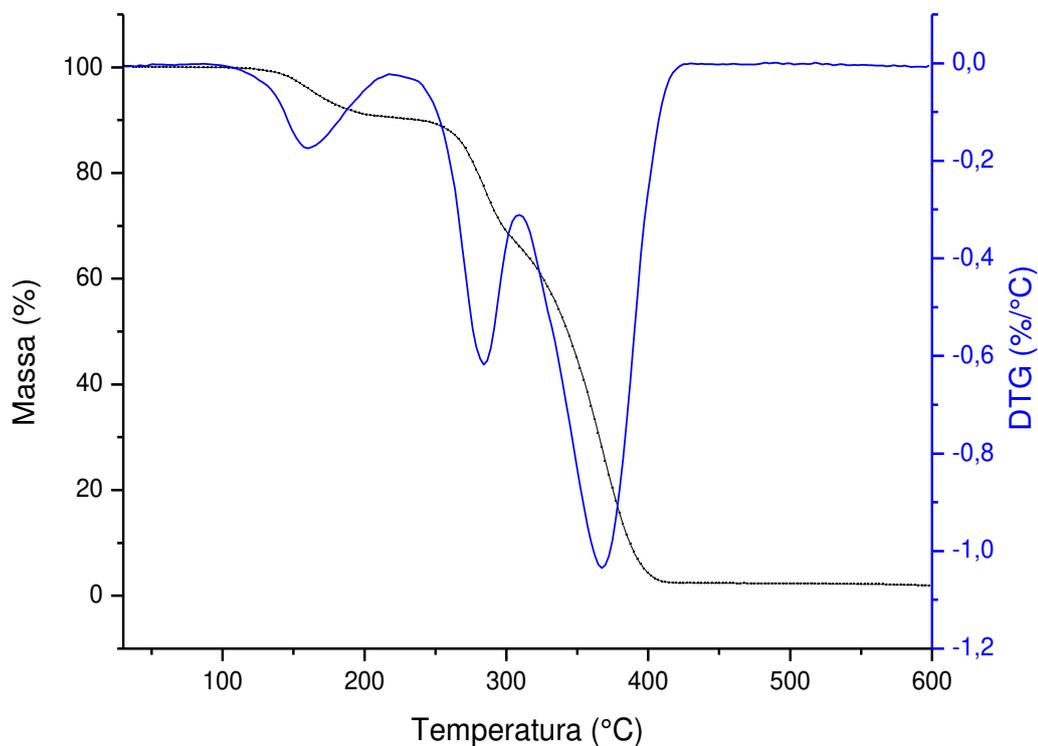
**Figura 82. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 7 em nitrogênio a 10 °C/min.**



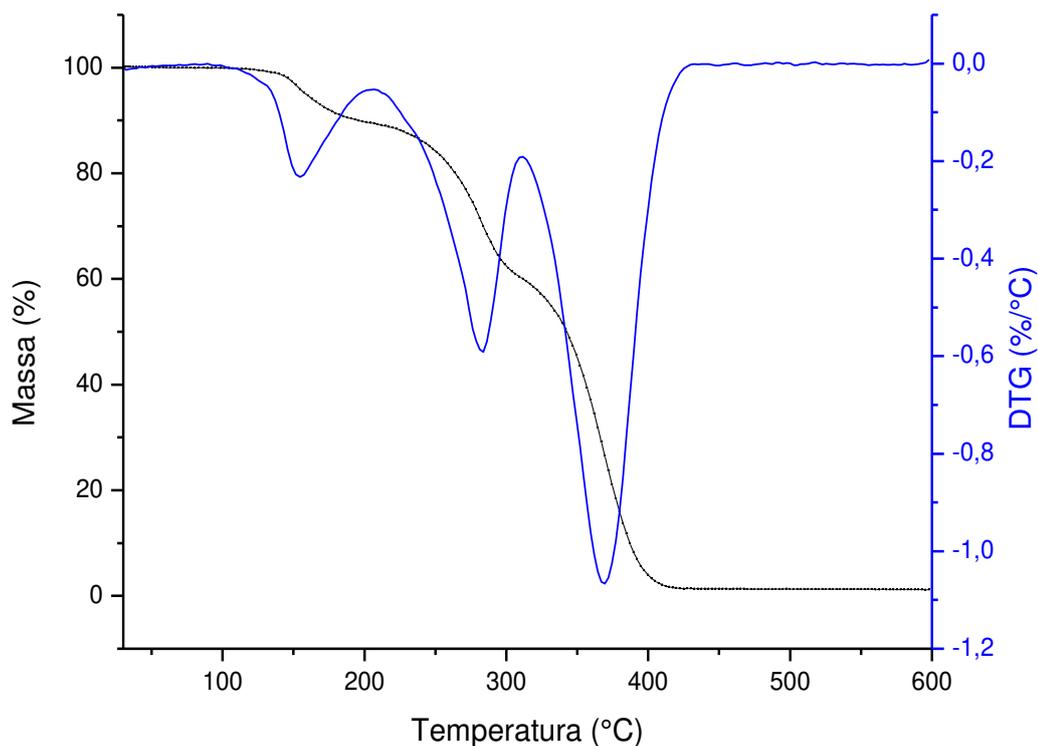
**Figura 83. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 8 em nitrogênio a 10 °C/min.**



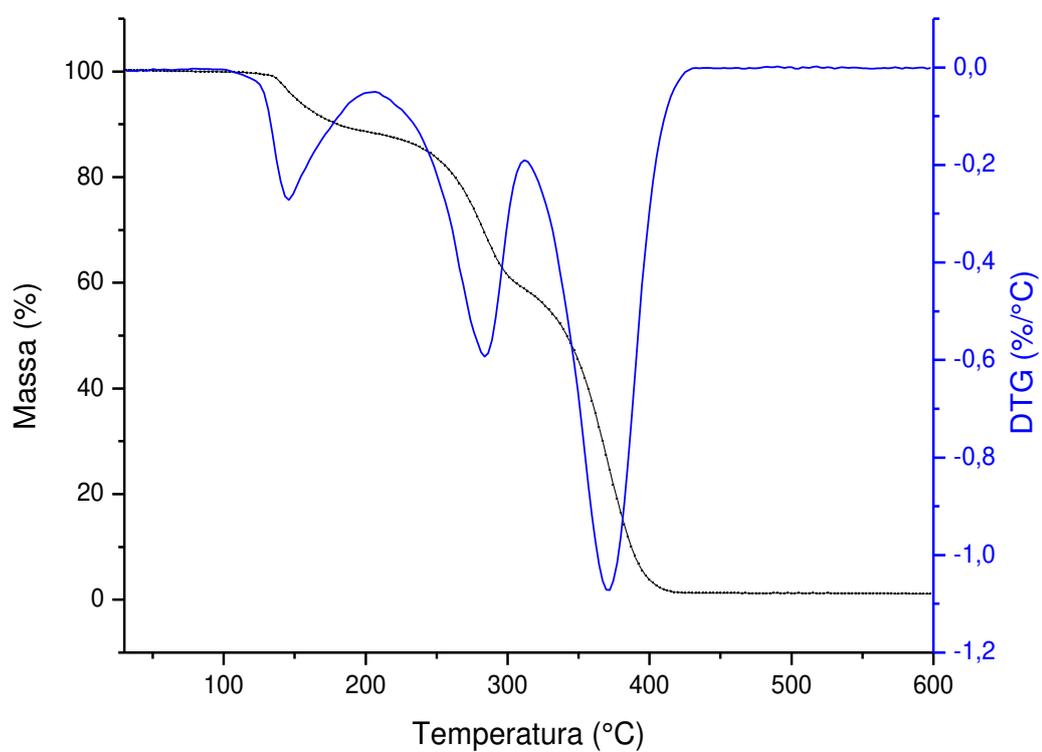
**Figura 84. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 9 em nitrogênio a 10 °C/min.**



**Figura 85. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio10 em nitrogênio a 10 °C/min.**



**Figura 86. Curvas TG e DTG da decomposição térmica do nanocompósito PMMA/NTCPM Ensaio 11 em nitrogênio a 10 °C/min.**



## APÊNDICE 4. ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE PMMA E NANOCOMPÓSITOS DE PMMA/NTCPM

Nas Figuras 87 a 91 são apresentados os espectros obtidos com 5 repetições para o PMMA 26 e Ensaios 1 e 2, 3 repetições para o PMMA 38 e 4 repetições para o Ensaio 9, conforme metodologia descrita na seção 4.3.4 d. Os valores de número de onda e intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para cada experimento estão na Tabela 53. Os valores médios e a discussão dos resultados estão na seção 4.3.3 d.

**Figura 87. Espectros Raman (532 nm) do PMMA 26 com 5 repetições.**

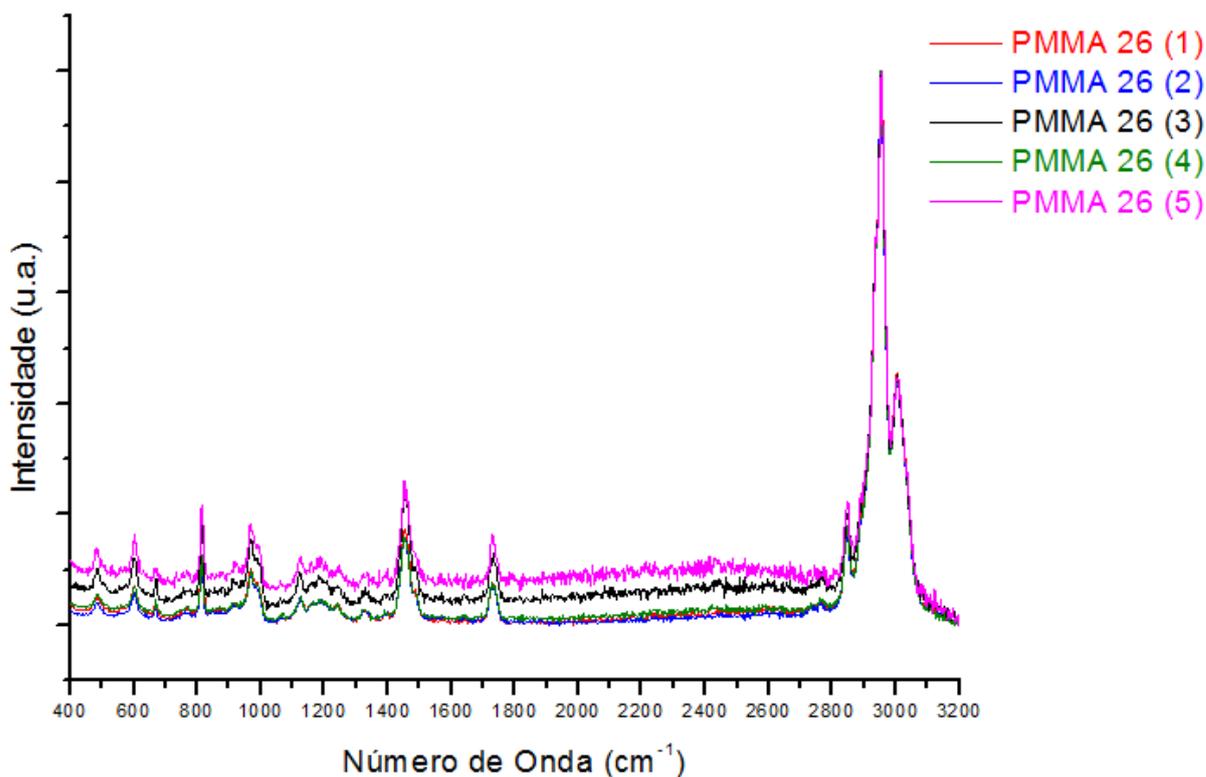


Figura 88. Espectros Raman (532 nm) do PMMA 38 com 3 repetições.

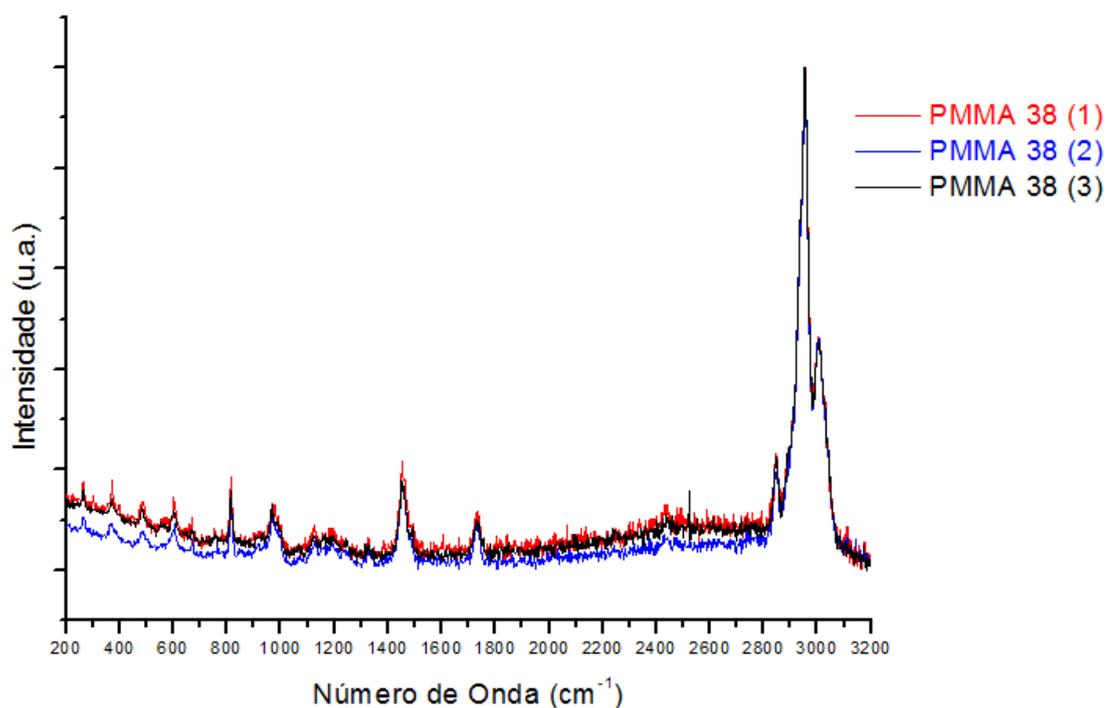


Figura 89. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 1 (1% de NTCPM e 2 26% de Amplitude) com 5 repetições.

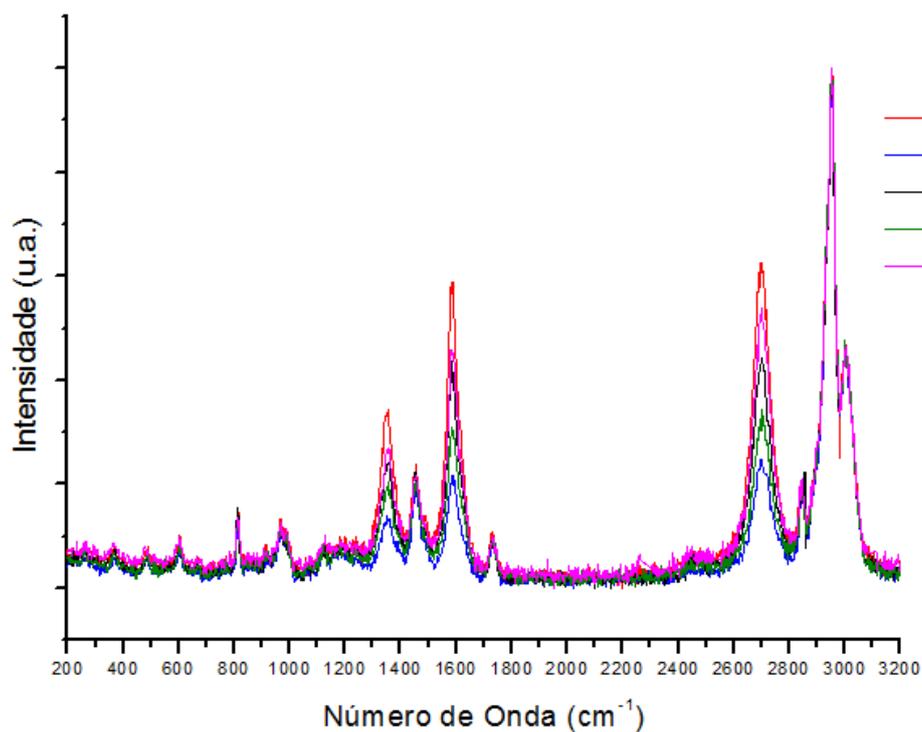


Figura 90. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 2 (2% de NTCPM e 26% de Amplitude) com 5 repetições.

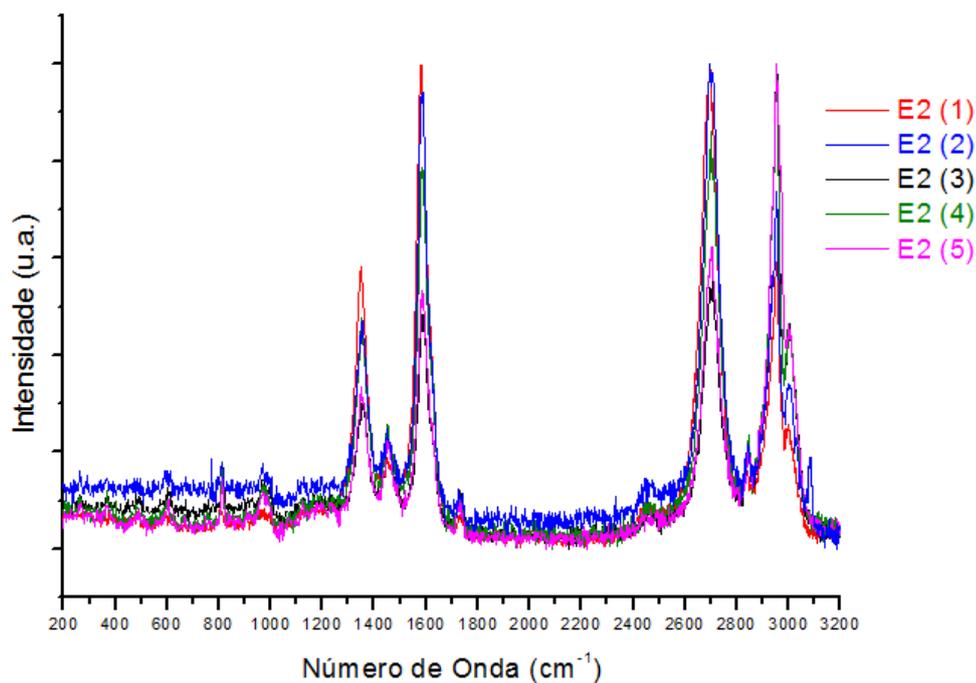
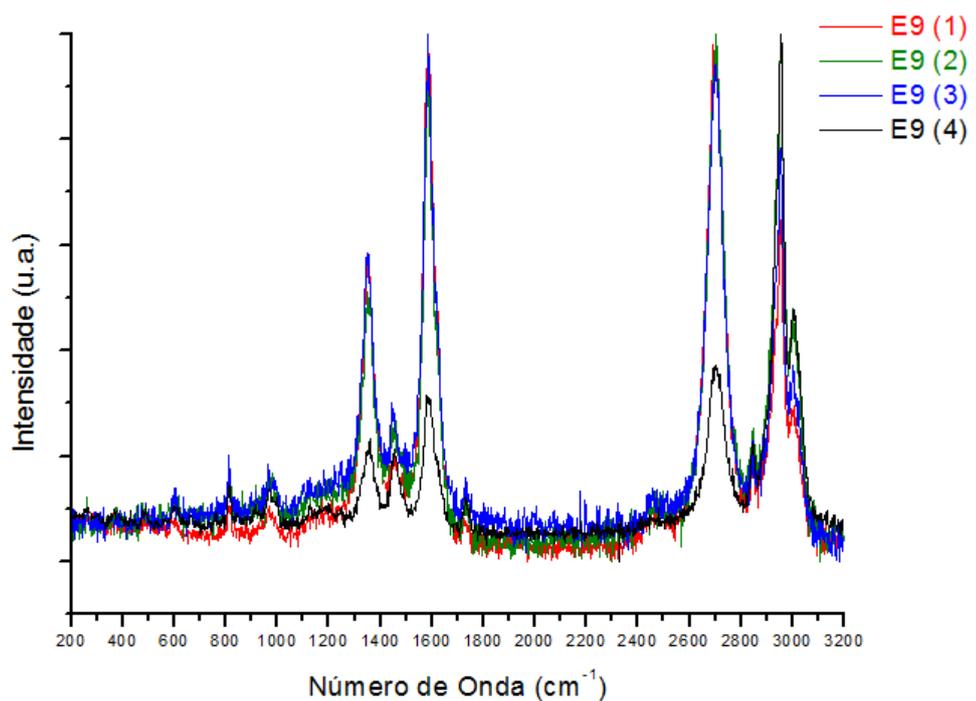


Figura 91. Espectros Raman (532 nm) do ensaio 9 (2,2% de NTCPM e 38% de Amplitude) com 4 repetições.



**Tabela 53. Número de onda e Intensidade (I) das bandas D, G e G' obtidos para as amostras de PMMA/NTCPM.**

Amostra	D		G			
	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	I (u.a.)
Ensaio 1 (1)	1.357,09	0,34	1.587,20	0,59	2.706,06	0,61
Ensaio 1 (2)	1.350,99	0,14	1.589,31	0,22	2.701,60	0,25
Ensaio 1 (3)	1.352,87	0,24	1.582,98	0,44	2.699,72	0,44
Ensaio 1 (4)	1.354,98	0,20	1.582,98	0,31	2.699,72	0,34
Ensaio 1 (5)	1.354,98	0,27	1.582,98	0,46	2.701,83	0,54
Ensaio 2 (1)	1.348,65	0,58	1.580,87	1,00	2.697,61	1,00
Ensaio 2 (2)	1.352,87	0,47	1.587,20	0,94	2.695,50	1,00
Ensaio 2 (3)	1.348,65	0,30	1.587,20	0,48	2.706,06	0,56
Ensaio 2 (4)	1.354,98	0,45	1.582,98	0,79	2.701,83	0,86
Ensaio 2 (5)	1.354,98	0,31	1.582,98	0,53	2.703,94	0,62
Ensaio 9 (1)	1.352,87	0,58	1.585,09	1,00	2.703,94	1,00
Ensaio 9 (2)	1.361,32	0,49	1.582,98	0,90	2.697,61	0,97
Ensaio 9 (3)	1.359,21	0,21	1.591,42	0,29	2.703,94	0,35
Ensaio 9 (4)	1.350,86	0,58	1.585,09	1,00	2.703,94	0,35