



Universidade Federal do ABC



**PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS
E MATERIAIS AVANÇADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRÉ PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE COMPÓSITOS DE
POLICARBONATO COM NANOTUBOS DE CARBONO**

SANTO ANDRÉ

2015



Universidade Federal do ABC



**PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS
E MATERIAIS AVANÇADOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRÉ PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA DE COMPÓSITOS DE
POLICARBONATO COM NANOTUBOS DE CARBONO**

**Trabalho apresentado como
requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre
em Nanociências e Materiais
Avançados sob a orientação
do Professor Doutor
Daniel Zanetti de Florio**

SANTO ANDRÉ

2015

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a Deus, minha esposa Marília Gabriela, meus pais, Maria e Alonso e meus irmãos Adilson e Alfredo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram positivamente na minha vida, em especial aos meus pais que se esforçaram muito para proporcionar-me boa educação e sustento.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Daniel Zanetti de Florio, por sua sinceridade, pelos seus ensinamentos, questionamentos, críticas e elogios enfim, agradeço por sua ajuda e amizade.

Agradeço ao Sr. Ricardo Kaneko que, gentilmente, cedeu o policarbonato utilizado, fabricado pela Sabic Innovative Plastics.

Agradeço ao Sra. Marilia Gabriela de Souza Pereira que, gentilmente, cedeu o surfactante utilizado, fabricado pela Air Products.

Agradeço ao Sr. Daniel Trevizan e Ricardo Kaneko pelas sinceras e importantes cartas de recomendação.

Ao Sr. Michael Matz pela disponibilização de horário de trabalho flexível, na VW do Brasil, fato que possibilitou a realização deste mestrado.

A Gabi, minha esposa, meu Anjo.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

RESUMO

O trabalho realizado mostra a influência do aumento da concentração de nanotubos de carbono sobre a propriedade de impedância, em um nanocompósito a base de policarbonato e nanotubos de paredes múltiplas. Neste trabalho, o polímero policarbonato (PC) foi misturado em diversas concentrações com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) do tipo "*não purificado*" formando nanocompósitos. As amostras foram preparadas por dissolução do PC em clorofórmio, seguido pela adição de MWCNT e surfactante. As misturas foram dispersas em banho de ultrassom, o solvente foi extraído por evaporação, as amostras foram moídas, desumidificadas, extrudadas em plastômetro e preparadas para a caracterização. Foi realizada análise por meio de microscopia eletrônica de varredura, ensaios de tração e termogravimetria. Uma amostra foi exposta ao contato com álcool para verificar a possível sensibilidade a esta substância. Foi realizada medição da condutividade e da espectroscopia de impedância na faixa de frequência entre 1 MHz a 1 Hz, variando-se as tensões alternadas entre 10 mV e 500 mV. Entre os principais resultados observaram-se dois comportamentos possíveis que modelam os resultados de impedância. Em menores concentrações de MWCNT, as amostras podem ser representadas por um circuito composto por dois resistores (R1, R2) e um capacitor (CP), sendo que o conjunto R2 e CP (ligados entre si em paralelo) está ligado em série com R1. Para amostras com maiores concentrações de MWCNT, o circuito equivalente pode ser representado por apenas um resistor simples. Observa-se que com o incremento da concentração de MWCNT a resistência elétrica dos nanocompósitos é reduzida. Uma das amostras, após ser exposta ao etanol, apresentou um aumento no valor da impedância elétrica, o que se caracteriza como uma "resposta" elétrica à exposição química.

ABSTRACT

The work shows the influence of the concentration of carbon nanotubes on the impedance property in a nanocomposite based polycarbonate and multi-walled nanotubes. In this work, polycarbonate polymer (PC) was mixed at various concentrations with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) type "as grown" forming a nanocomposite. The samples were prepared by dissolving the PC in chloroform, followed by addition of MWCNT and surfactant. The mixtures were dispersed in an ultrasound bath, the solvent was removed by evaporation, the samples were ground, dried, extruded in plastometer and prepared for characterization. Analysis was performed using scanning electron microscopy, tensile and thermogravimetry tests. A sample was exposed to contact with alcohol to verify the possible sensitivity to this substance. Conductivity and Impedance spectroscopy measurements were conducted in the frequency range from 1 MHz to 1 Hz by varying alternating voltages between 10 mV and 500 mV. The main results were observed two possible behaviors that model the impedance results. At lower concentrations of MWCNT samples may be represented by a circuit composed of two resistors (R_1 , R_2) and a capacitor (CP). The group R_2 and CP, connected in parallel, is connected in series with R_1 . For samples with higher concentrations of MWCNT the equivalent circuit can be represented by just a single resistor. It is observed that with increasing concentration MWCNT the electrical resistance of the nanocomposite is reduced. One of the samples after being exposed to ethanol, showed an increase in the value of electrical impedance, which is characterized as an electrical "response" to the chemical exposure.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Compósitos Poliméricos.....	10
1.2 Nanocompósitos.	10
1.2.1 Região de Interface	12
1.3 Nanocompósitos poliméricos condutores	13
1.3.1 Policarbonato com MWCNT's	14
1.3.2 Percolação em sistemas de nanocompósitos	15
1.4 OBJETIVOS.....	16
1.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.5.1 Nanocompósito a base de PC e nanotubos de paredes múltiplas.....	16
1.5.2 Condutividade elétrica em nanocompósitos poliméricos	17
1.5.3 Espectroscopia de impedância.....	18
1.5.3.1 Impedância.....	19
1.5.3.2 Cálculos relacionados à propriedade impedância	19
1.5.3.3 Impedância em circuitos r + RC.....	21
1.6 Materiais utilizados	23
1.6.1 Nanotubos de carbono	23
1.6.1.1 Grafeno.....	25
1.6.1.2 Tipos de estrutura de nanotubos de carbono.....	26
1.6.1.3 Propriedades eletrônicas	27
1.6.1.4 Sínteses dos nanotubos de carbono	28
1.6.1.5 MWCNT's fabricados por CVD (<i>Deposição química em fase vapor</i>)	29
1.6.2 Policarbonato.....	30
1.6.2.1 Características do policarbonato	30
1.6.2.2 Processos de obtenção do policarbonato	32
1.6.3 Solvente Clorofórmio	34
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35

2.1 Dissolução do polycarbonato em clorofórmio (Mistura M1)	35
2.2 Pesagem e mistura das parcelas de PC e MWCNT nas amostras	36
2.3 Dispersão dos nanotubos.....	37
2.3.1 Seleção do surfactante.....	38
2.3.1.1 Surfactante a base de polióxido de etileno - Surfynol 420	40
2.3.2 Adição de surfactante	42
2.3.3 Ultrasonificação	43
2.4 Evaporação do solvente	44
2.5 Granulação.....	45
2.6 Desumidificação.....	46
2.7 Extrusão de polímeros	47
2.7.1 Extrusão com plastômetro.....	48
2.8 Preparação de corpos de prova para medidas de impedância.....	49
3 ANÁLISES E RESULTADOS.....	51
3.1 Caracterizações por meio de microscopia eletrônica de varredura - MEV	51
3.2 Caracterizações por meio de ensaio de tração	54
3.2.1 Representações gráficas das propriedades mecânicas.....	55
3.3 Caracterizações por meio de análise termogravimétrica - TGA	56
3.4 Caracterizações por meio de espectroscopia de impedância.....	57
3.4.1 Condutividade elétrica	59
3.4.2 Exposição química	60
4 CONCLUSÕES	60
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e o avanço das sociedades estão intimamente ligados às habilidades dos seus membros produzirem e manipularem materiais para satisfazer as suas necessidades. De fato, as civilizações são designadas pelo nível de seus desenvolvimentos em relação aos materiais.

A pesquisa de novos materiais é a base do desenvolvimento tecnológico, que traz melhorias na qualidade de vida, permite a busca do conhecimento da natureza e a utilização de seus recursos de forma sustentável.

1.1 Compósitos Poliméricos

Compósitos poliméricos são materiais com aplicações que incluem, por exemplo: polímeros aditivados com elastômeros (para aumentar a absorção de impactos), isoladores elétricos, condutores térmicos e materiais com alto desempenho para aplicação em aeronaves. Materiais com propriedades distintas são escolhidos para formar composições (material híbrido), com propriedades distintas da matriz polimérica e do reforço. Por exemplo: fibras de carbono com alto módulo de elasticidade, porém rígidas, são adicionadas aos polímeros com baixo módulo de elasticidade para formar uma estrutura rígida, um compósito leve e com certo grau de dureza [1].

Nas últimas décadas, partículas condutoras a base de carbonáceas como: partículas de negro de fumo, fibras de carbono e flocos de grafite, foram amplamente utilizados para aumentar a condutividade elétrica dos polímeros isolantes. No entanto, uma concentração elevada destes enchimentos condutores é, geralmente, necessária quando a condutividade elétrica é o principal objetivo, o que não apenas aumenta o custo final dos compósitos, mas também muitas vezes prejudica as propriedades mecânicas e processabilidade [2].

1.2 Nanocompósitos

As propriedades observadas em compósitos convencionais, geralmente, envolvem combinação das propriedades dos materiais envolvidos. A propriedade de rigidez, por exemplo, é inversamente proporcional à propriedade de resistência a impactos. A rigidez é obtida à custa de modificações de aspecto superficial, devido à incorporação de reforços em forma de fibras, por exemplo.

Outro aspecto a ser mencionado é que estas cargas convencionais introduzem defeitos macroscópicos e falhas na dispersão das partículas, gerando regiões com elevado potencial de fratura ou falhas [3]. Para superar as limitações de compósitos com cargas em escala micrométrica, surgiram pesquisas e tecnologias relacionadas a compósitos levando em conta cargas na escala nanométrica, ou seja, partículas em que pelo menos uma de suas dimensões é menor que 100 microns, conforme mostrado na Figura 01.

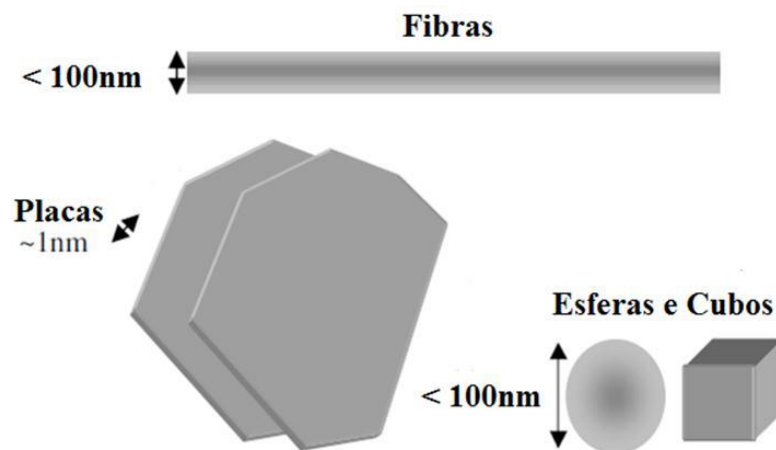


FIGURA 01 - Partículas para aditivação em escala nanométrica
Adaptado de Ref. [1]

Principais características de nanocompósitos:

- As propriedades observadas são combinações entre as propriedades da matriz polimérica e da nanopartícula;
- Há menor relação de compromisso/barganha entre as propriedades dos materiais envolvidos em relação aos compósitos;
- O uso de nanopartículas permite limites de compatibilidade mais elevados quando em comparação com compósitos convencionais, pois introduz menor número de defeitos à estrutura;
- A adição de baixas concentrações de nanopartículas modifica, de forma expressiva, as propriedades físicas da matriz. Há um maior rendimento (mesmo efeito com menor concentração de nanopartículas) quando em comparação aos reforços convencionais;
- Nanocompósitos poliméricos são “novos” materiais e com propriedades de alto desempenho técnico.

1.2.1 Região de Interface

As propriedades obtidas em nanocompósitos estão diretamente relacionadas aos fenômenos que ocorrem na região de interface ou na região de contato entre as nanopartículas e o polímero [4].

Nanoestruturas e nano materiais possuem uma grande fração de átomos de superfície por unidade de volume. A proporção de átomos de superfície para átomos de interior muda drasticamente quando se divide sucessivamente um objeto macroscópico em partes cada vez menores. Por exemplo, para um cubo de ferro de 1 cm^3 , o percentual de átomos de superfície seria somente $10^{-5} \%$. Quando o cubo é dividido em cubos menores com uma borda de 10 nm , a porcentagem de átomos de superfície aumenta para 10% . Em um cubo de ferro de 1 nm^3 , cada átomo seria um átomo superficial [5].

Nos nanotubos de carbono e em outros reforços nanométricos a interface é de fundamental importância. À medida que o diâmetro da fase de reforço torna-se menor, a área superficial aumenta drasticamente com o mesmo volume de reforço. Ao comparar os diâmetros de uma fibra de carbono ou de vidro tradicional ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$) com um nanotubo de carbono de parede única ($\sim 1 \text{ nm}$) há um aumento da área de superfície / volume de quatro ordens de grandeza. Como consequência, as propriedades de nanocompósitos podem ser fortemente deteminadas pelas propriedades da interface. Analogamente pode-se observar que diminuindo-se o diâmetro dos nanotubos de carbono, a espessura da região de interface não diminui em mesma proporção, como mostrado na Figura 02.

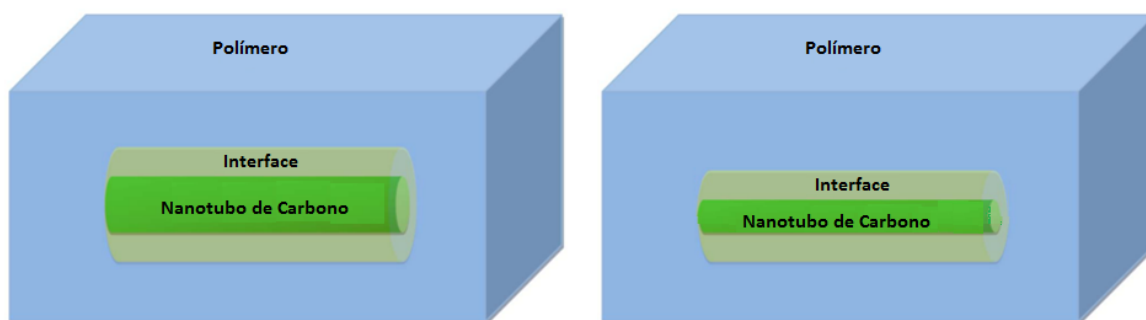


FIGURA 02 - Região efetiva de interface – Adaptado de Ref. [6].

A natureza da interface nanotubo / polímero é complexa, pois, os tamanhos dos nanotubos são da mesma ordem de grandeza, em relação às

cadeias do polímero o que resulta em interações de nível atômico [7] conferindo ao nanocompósito as seguintes propriedades:

- Adesão interfacial (região de contato e transferência de esforços mecânicos entre as fases);
- Formação de ligações/forças intermoleculares.

Com as seguintes consequências:

- Mudanças na temperatura de transição vítrea (T_g);
- Modificações na densidade de energia coesiva (DEC);
- Menor grau de ordenação das cadeias ou cristalinidade.
- Alterações na forma das cadeias e/ou alterações de mobilidade devido à presença de nanopartículas.

1.3 Nanocompósitos poliméricos condutores

A produção de nanocompósitos baseada na aditivação de matriz polimérica (isolante) com nanopartículas com propriedade de condução elétrica tem sido estudada para aplicações como, por exemplo: a produção de materiais com propriedades antiestáticas, eletromagnéticas, sensíveis à temperatura, pressão, gás e piezo sensores [8].

A utilização de nanocompósitos de nanotubos de carbono com base para aplicações comerciais necessita de um entendimento de como as condições de processamento influenciam na formação das redes de nanotubos e subsequentemente nas propriedades dos nanocompósitos.

Compósitos poliméricos condutores, mais especificamente com nanotubos de carbono, podem ser usados em muitas aplicações, incluindo microeletrodos, sensores, materiais de blindagem eletromagnética e aplicações em engenharia automotiva [9]. Exemplo recente é a pesquisa sobre novas nanoestruturas para aumentar a capacidade e melhorar a vida útil da bateria de íons de lítio. Entre os possíveis candidatos para fazer isso, os nanotubos de carbono têm emergido como um dos principais candidatos. A sua peculiar estrutura e propriedades únicas, tais como alta condutividade elétrica e a resistência à tração os tornam materiais adequados para a composição do ânodo para o armazenamento melhorado de lítio [10].

Outro exemplo importante são as habilidades únicas dos nanocompósitos de polímeros condutores (NPC) no sentido da detecção de vapores de solventes de através de variações de propriedades elétricas, que atraem a atenção de muitos pesquisadores durante os últimos dez anos. Estes materiais oferecem a transdução direta de informações químicas em um sinal elétrico, associado a uma tecnologia de detecção que utiliza baixo consumo de energia [11].

No que diz respeito à formulação admite-se, geralmente, que a cristalinidade da matriz polimérica pode ser um parâmetro influente. Apesar da existência de propriedade de sensibilidade em matrizes semicristalinas, uma matriz amorfa leva a um comportamento químico-elétrico mais estável devido às facilidades de dissolução da fase amorfa e de incorporação dos NTC na estrutura. Em relação ao tipo de partícula condutora a utilização do MWCNT, embora um material menos condutor do que o SWCNT, é fator determinante para a uniformidade do nanocompósito, pois este é disperso com maior facilidade [11].

1.3.1 Policarbonato com MWCNT's

Em função do tamanho e complexidade de suas macromoléculas, os polímeros podem ser classificados como predominantemente amorfos (macromoléculas dispostas de forma aleatórias) ou predominantemente cristalinos (macromoléculas em formando de cristais) [12]. O policarbonato, sigla comercial PC, é classificado como polímero amorfo, tendo regiões cristalinas dispersas no interior da estrutura predominantemente amorfa. Existem duas características relacionadas à estrutura amorfa do policarbonato. A primeira é a passagem de espectros de luz através da estrutura amorfa. Por este motivo, o policarbonato pode ser utilizado, por exemplo, na fabricação de lentes. A segunda está relacionada ao fato de a estrutura amorfa conferir certa mobilidade molecular, fator importante para propriedades de resistência mecânica.

O policarbonato é um material dielétrico, termoplástico (que pode ser fundido, moldado e reciclado uma ou mais vezes) e é utilizado, principalmente, para aplicações de moldagem por injeção, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e processabilidade. Recentemente, os nanotubos de

carbono têm sido utilizados como material alternativo, para ser incorporado ao policarbonato, promovendo modificações na sua condutividade eléctrica [13].

1.3.2 Percolação em sistemas de nanocompósitos

O limite de percolação pode ser definido como a menor concentração de nanotubos necessária para o drástico aumento da condutividade eléctrica macroscópica, ou seja, a formação de uma “trilha” eléctrica através da amostra [14]. A Figura 03 mostra, analogamente, um feixe de fibras dispostas de maneira aleatória e formando trilhas. Estas trilhas possibilitam o cruzamento, de um lado a outro do feixe em todas as direcções, percorrendo trilhas sobre as fibras conectadas entre si.



FIGURA 03 - Feixe de fibras conectadas entre si formando “trilhas”.

Para percolação eléctrica, com nanotubos dentro de uma matriz isolante, é necessária a formação de uma rede condutora. A formação da rede é facilitada se os nanotubos não se dispuserem em aglomerados isolados, ou seja, estiverem bem dispersos na matriz. No entanto, uma rede condutora, também pode ser estabelecida entre os aglomerados conectados entre si por nanotubos separados [15].

Os fatores determinantes para a percolação em um nanocompósito polimérico a base de MWCNT`s são: o tipo de nanotubos aplicado (tipo braço de

cadeira, zigue- zague ou quiral), a concentração de nanotubos presentes, a razão de aspecto e estado de dispersão dos nanotubos na matriz.

A razão de aspecto dos nanotubos é dada por $\lambda = L / D$, ou seja, é o resultado da divisão do comprimento pelo diâmetro do tubo. Este resultado têm relação inversamente proporcional com a concentração de percolação.

1.4 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- Produzir nanocompósitos de polycarbonato com MWCNT's, do tipo “não purificado”, variando as concentrações entre 2,5 % e 13 % do peso do nanocompósito.
- Caracterizar as amostras por meio de MEV, TGA e ensaio de tração.
- Estudar as modificações das propriedades elétricas, em função do aumento da concentração de nanotubos, por meio da técnica de espectroscopia de impedância.
- Expor uma das amostras ao contato com etanol e analisar possíveis variações de impedância.
- Analisar a resposta elétrica de impedância do nanocompósito de PC/MWCNT entre as tensões alternadas de 10 mV a 500 mV.

1.5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.5.1 Nanocompósito a base de PC e nanotubos de paredes múltiplas

Polycarbonato é um polímero de baixa densidade que é comercializado na forma de grânulos e é amplamente utilizado para várias aplicações em engenharia devido à sua plasticidade. Para tirar proveito das propriedades úteis deste polímero, em combinação com as propriedades estruturais únicas de nanotubos de carbono, nanocompósitos a base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e PC estão sendo pesquisados e fabricados ao longo dos últimos anos [16].

Os nanotubos de carbono são materiais condutores ou semicondutores, possuem uma alta razão de aspecto (entre 100 e 1000). Por estas características, a percolação pode ser obtida com teores relativamente baixos CNT, quando em comparação à percolação utilizando às fibras de carbono

ou negro de fumo [17]. A incorporação de baixas concentrações, entre 1 e 2 % em peso, de nanotubos de carbono permite que um nanocompósito alcance limites de percolação elétrica [18].

1.5.2 Condutividade elétrica em nanocompósitos poliméricos

A condutividade elétrica é uma propriedade dos nanocompósitos condutivos: formar trilhas capazes de conduzir elétrons dentro da matriz polimérica isolante. A condutividade elétrica pode ser classificada em dois tipos básicos: resistiva e capacitiva. Especula-se que a primeira depende principalmente do número de contatos entre MWCNT's dispersos, enquanto que a segunda baseia-se em interações capacitivas entre MWCNT's adjacentes. Teoricamente ambas as condutividades elétricas têm relação com a concentração MWCNT e frequência aplicada. Perto do limite de percolação as trilhas começam a surgir, o que resulta na diminuição notável na magnitude da impedância medida. Em circuito de corrente contínua a impedância é determinada pela quantidade MWCNT adicionada (número de trilhas formadas) e não têm relação de dependência com a frequência. Em circuitos de corrente alternada, a frequência influi na impedância final por meio de seus impactos magnéticos sobre os caminhos capacitivos [14].

Para a caracterização de NPC's utiliza-se a medição da condutividade elétrica (σ) que é o inverso da resistividade (ρ) e sua unidade de medida é $[(\Omega.m)^{-1}]$ ou siemens por metro. Quanto maior a resistividade de um material, menor será a sua condutividade. Esta relação pode ser expressa por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (01)$$

A condutividade pode ser extraída do cálculo da resistividade elétrica onde é utilizada a seguinte equação:

$$\rho = \frac{S.R}{L} \quad (02)$$

A resistividade é diretamente proporcional à resistência elétrica (R), à área da secção transversal (S) do material e inversamente proporcional ao comprimento (L) do material em questão.

1.5.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância se tornou uma ferramenta muito útil na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois os resultados obtidos podem frequentemente ser relacionados a propriedades de grau avançado na pesquisa de materiais, tais como: microestrutura, influência da composição dos sólidos, em sua condutividade, propriedades dielétricas, etc. [19].

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade para profissionais e estudantes das áreas de física, físico-química ou ciência dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos [20].

De uma maneira geral, a técnica de medida consiste em colocar a amostra do material em estudo de caracterização entre dois eletrodos, aplicar um sinal elétrico e observar a resposta resultante. Vários tipos de sinais podem ser empregados, no entanto o mais comum, ou o procedimento padrão, é utilizar a tensão alternada com onda do tipo senoidal, e apresentar os resultados das medidas como um diagrama da parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. O gráfico de impedância compõe o espectro de impedância para aquele dispositivo formado com a amostra do material entre dois eletrodos. Com os equipamentos científicos comerciais disponíveis, essas medidas são feitas automaticamente em faixa de frequência que vai desde 10 μ Hz até 32 MHz.

Os parâmetros derivados de um espectro de frequência situam-se geralmente em duas categorias:

- A) Aqueles pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração/recombinação de cargas.
- B) Aqueles pertinentes a uma interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão e injeção e acumulação de carga [20].

Para auxiliar a análise ou interpretação dos resultados obtidos, o pesquisador dispõe de diversos modelos. Alguns desses modelos baseiam-se na

modelagem do problema através de circuitos equivalentes, outros tratam os dados do ponto de vista macroscópico e outros, ainda, procuram correlacionar as propriedades e comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces.

1.5.3.1 Impedância

Quando passamos de um circuito DC para um circuito AC, a noção de “resistência” como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, pois além dos resistores, capacitores e indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente alternada. As “resistências” que esses elementos opõem a corrente alternada são denominadas resistências reativas ou reatâncias. Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que em uma resistência a energia é dissipada unicamente na forma de calor enquanto que em uma reatância, a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos ou magnéticos sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância.

1.5.3.2 Cálculos relacionados à propriedade impedância

Uma diferença de potencial que muda de sinal ciclicamente com o tempo é uma tensão alternada, dada por:

$$v(t) = v_m \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (03)$$

Onde v_m é o valor máximo dessa tensão alternada, também chamado de valor de pico e ω é a frequência angular, que está relacionada com a frequência f por:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (04)$$

Podemos representar essa tensão alternada, como a parte real de uma grandeza complexa, desse modo:

$$\hat{v}(t) = v_m \cdot \cos(\omega \cdot t) + j v_m \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (05)$$

Onde \hat{v} representa uma grandeza complexa e j é a unidade imaginária ($j = (-1)^{1/2}$); aplicando a relação de Euler ($e^{j \cdot \theta} = \cos \theta + j \cdot \sin \theta$) na equação 05, tem-se que:

$$\hat{v}(t) = v_m \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (06)$$

Analogamente uma corrente alternada, gerada por um elemento de circuito em resposta a uma tensão alternada, pode ser escrita como:

$$\hat{i}(t) = i_m \cdot e^{j(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (07)$$

Onde φ é a diferença de fase entre tensão e corrente.

A relação entre tensão e corrente alternada num elemento de circuito (ou em um circuito contendo vários elementos) como, por exemplo, em uma célula simétrica como mostrado na figura 04, é expressa pela lei de Ohm na forma:

$$\hat{v}(t) = \hat{Z} \cdot \hat{i}(t) \rightarrow Z = \frac{\hat{v}(t)}{\hat{i}(t)} \quad (08)$$

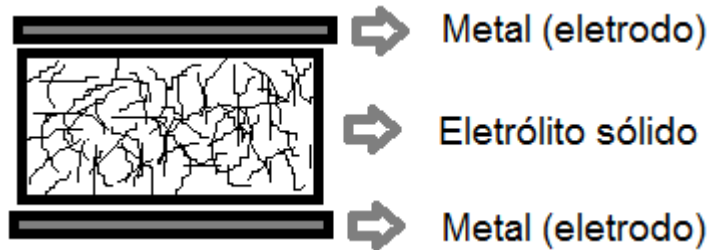


FIGURA 04: Célula simétrica constituída por um eletrólito sólido cilíndrico, recoberto em suas faces paralelas por um metal (eletrodos) - Adaptado de Ref. [19].

Substituindo as equações 06 e 07 na equação 08 e observando que para cada frequência ω temos um valor de impedância, podemos escrever:

$$\hat{z}(\omega) = Z_m \cdot e^{j \cdot \Phi} \quad (09)$$

Onde devemos ter, necessariamente, o módulo de Z , $Z_m = v_m / i_m$; e $\Phi = -\varphi$.

Aplicando a relação de Euler na equação 09, temos:

$$\hat{z}(\omega) = Z_m \cdot \cos \Phi + j Z_m \sen \Phi \quad (10)$$

Podemos, então, representar a impedância como um vetor no plano complexo, Figura 05, onde temos a parte real:

$$Z' = \text{Re} [Z(\omega)] = Z_m \cdot \cos \Phi \quad (11)$$

E a parte imaginária:

$$Z'' = \text{Im} [Z(\omega)] = Z_m \cdot \sen \Phi \quad (12)$$

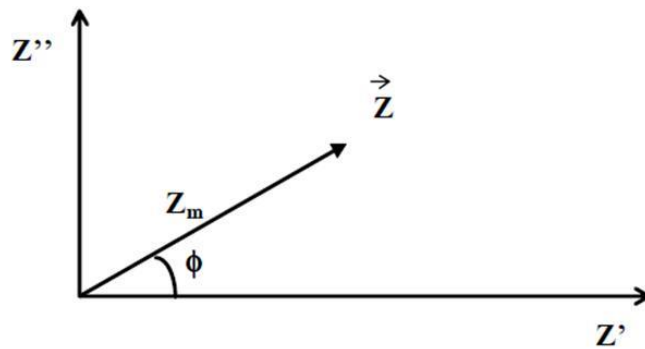


FIGURA 05: Representação no plano complexo do vetor impedância - Adaptado de Ref. [19].

A parte real da impedância é chamada de parte resistiva do elemento de circuito, enquanto a parte imaginária é chamada de reatância desse mesmo elemento de circuito.

E ainda temos as seguintes relações

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \text{ (Representação de Fresnel)} \quad (13)$$

$$Z = |Z(\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (14)$$

$$\varphi = \frac{Z'}{Z''} \quad (15)$$

:

1.5.3.3 Impedância em circuitos r + RC

Circuito elétrico contendo um elemento resistor r, em série com o conjunto Resistor e Capacitor em paralelo, como mostrado na Figura 06.

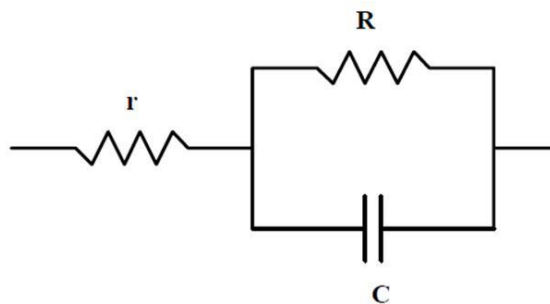


FIGURA 06 - Circuito r + RC - Adaptado de Ref. [19].

$$Z = r + \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (16)$$

Multiplicando o numerador e o denominador do segundo termo da equação 16 pelo complexo conjugado do denominador, podemos separar as partes real e imaginária da impedância Z:

$$Re(Z) = r + \frac{R}{1 + \left(\frac{-Im(Z)}{Re(Z) - r}\right)^2} \quad (17)$$

$$Re(Z) - r = \frac{R[Re(Z) - r]^2}{[Re(Z) - r]^2 + [-Im(Z)]^2} \quad (18)$$

$$[Re(Z) - r]^2 - R[Re(Z) - r] + [-Im(Z)]^2 = 0 \quad (19)$$

E completando o quadrado, vem:

$$[Re(Z) - r]^2 - R[Re(Z) - r] + \frac{R^2}{4} + [-Im(Z)]^2 = \frac{R^2}{4} \quad (20)$$

Então:

$$\left\{ [Re(Z) - r] - \frac{R}{2} \right\}^2 + [-Im(Z)]^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (21)$$

A expressão 21 é a equação de uma circunferência centrada em $(r + R/2, 0)$ e de raio $R/2$.

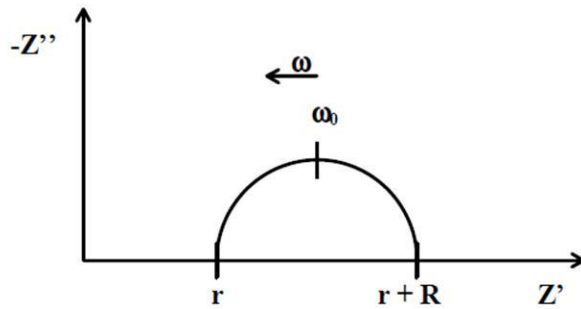


FIGURA 07 - Diagrama de impedância $r + R/C$ – Adaptado de Ref. [19].

Na Figura 07 é mostrada a variação da impedância, em função da frequência, no plano complexo, do circuito da Figura 06.

1.6 Materiais utilizados

1.6.1 Nanotubos de carbono

Assim como o diamante, fulereno e grafite, o nanotubo de carbono pode ser considerado uma forma alotrópica do carbono puro. A alotropia é o fenômeno em que um mesmo elemento químico pode originar substâncias simples diferentes.

Nanotubos de carbono são uma nova classe de materiais, produzidos a partir de folhas de carbono, estrutura denominada grafeno. O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, com formato de rede [21]. Na fabricação do grafeno, que ocorre em altas temperaturas, a estrutura em rede se “enrola”, formando tubos de diâmetro nanométrico.

Os nanotubos de carbono (CNT) foram descobertos em 1991, por Sumio Iijima [22], são estruturas versáteis e de descoberta relativamente recente. Devido às suas propriedades notáveis, esta descoberta abriu novos campos de estudo para áreas da física, química e ciência dos materiais. Os nanotubos de carbono possuem uma combinação única de fatores como: tamanho pequeno, baixa densidade (semelhante ao de grafite), alta rigidez, alta resistência e vasta gama de propriedades eletrônicas [23].

A descoberta dos nanotubos de carbono ocorreu por “acaso”. Sumio Iijima tinha como objetivo principal realizar o processo de fabricação dos fulerenos, estruturas esféricas ocas onde as “paredes” são formadas por átomos de carbono ligados entre si, acabando por fabricar, simultaneamente, nanotubos de carbono.

Em meio a uma massa desordenada de estruturas moleculares de diferentes ordenações espaciais, denominada como forma amorfa, foi possível observar a presença de tubos formados por ligações de átomos de carbono. A comprovação da formação destas estruturas foi realizada por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (*TEM*).

O potencial campo de aplicação dos nanotubos inclui utilização como elemento de reforço para compósitos com alta resistência mecânica, pontas ultrafinas e resistentes para microscópios de força atômica (*AFM*), sensores de gás, componentes eletrônicos em nano escala, entre outros [23].

Os nanotubos de carbono podem ser divididos principalmente em duas

classes: os que são formados por apenas uma camada de grafeno, chamados de nanotubos de parede única (SWCNT), e os nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT). Na Figura 08 é possível visualizar os dois principais tipos de nanotubos considerando a quantidade e paredes [24].

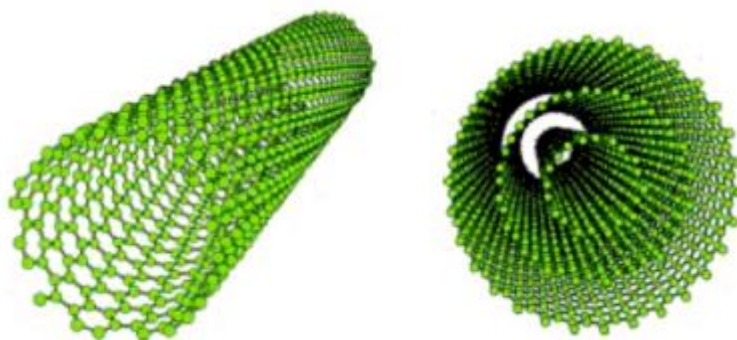


FIGURA 08 - Tipos de nanotubos: de parede simples (à esquerda) e de paredes múltiplas (à direita) Ref. [25].

Os MWCNTs são constituídos de 2 a 40 camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm (de maneira análoga à separação existente entre os planos do grafite) e normalmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm com comprimentos maiores que 10 micrometros, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno. Os SWCNTs são mais finos e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, sendo formados por uma única folha de grafeno [25].

Os nanotubos podem ser produzidos por meio de vários processos, os mais comumente utilizados são: a ablação por laser, descarga de arcos e o método de deposição química por vapor. As propriedades dos nanotubos de carbono têm relação com o processo de fabricação aplicado e tem relações diretas com sua(s) [26]:

- Composição: catalisador metálico utilizado, quantidade de impurezas, resíduos de pós-processamento não retirados.
- Propriedades físicas: comprimento, diâmetro médio, número de paredes, de configuração de quiralidade, grau de aglomeração, cristalinidade de parede, densidade de defeitos, carga de superfície e de orientação.
- Propriedades químicas: funcionalização de superfície e solubilidade.

1.6.1.1 Grafeno

O grafeno é um cristal atômico bidimensional formado por átomos de carbono localizados nos vértices de uma rede hexagonal. Na folha de grafeno, quando orientada em plano cartesiano XY, cada carbono átomo está ligado a três vizinhos dentro de um mesmo plano e estes planos são fracamente ligados a outros planos. Os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ são recombinados para formar três novas superposições lineares. Estas três novas combinações lineares formam três lóbulos de carga no exterior do átomo de carbono com ângulos de 120° entre si, inclusos no plano XY. Esses três lóbulos fazem ligação σ com três carbonos vizinhos ao átomo. Os orbitais $2p_z$, que aponta perpendicularmente em relação ao plano sp^2 , sobrepõe se com orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos para formar uma geometria similar a de uma folha estendida, estado que cobre as superfícies superior e inferior da folha de grafeno. Os orbitais $2p_z$ de átomos vizinhos se sobrepõem de forma mais eficaz e apontam todos para a mesma direção. Por conseguinte, a folha tem a sua menor energia quando é perfeitamente plana [24].

A estrutura hexagonal pode ser descrita a partir de uma rede triangular e uma célula unitária composta de dois átomos A e B, representados por círculos com cores azuis e amarelos. A rede cristalina hexagonal (na forma de favos de mel) feita de duas redes triangulares, uma a partir do átomo A (em cor azul) e outra a partir do átomo B (em cor amarela). Os vetores da rede triangular são a_1 e a_2 e $\delta_i = 1; 2; 3$ são os vetores que apontam para os átomos que são os primeiros vizinhos de um átomo da rede.

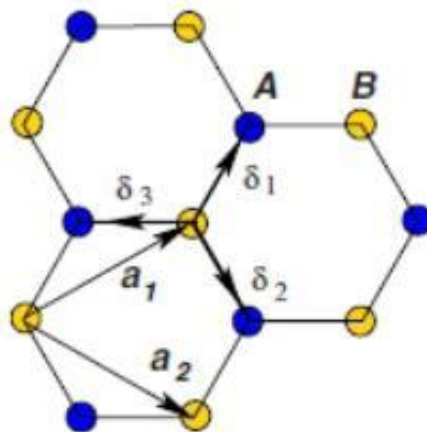


FIGURA 09 - Estrutura da parede dos nanotubos.
Figura reproduzida da Ref. [27].

Os três elétrons de valência do átomo de carbono fazem parte das três ligações do tipo σ e o elétron restante, que ocupa o orbital pz, por exemplo, forma ligações chamadas de π - π que são mais fracas do que as outras. Este elétron do orbital pz, que se localiza em orbital perpendicular ao plano do grafeno, é responsável pela maior parte das propriedades eletrônicas do mesmo. E, em função da célula unitária do grafeno possuir dois átomos, a estrutura eletrônica forma duas subbandas: uma π e uma π^* , que constituem as bandas de valência e condução do grafeno, respectivamente [24].

1.6.1.2 Tipos de estrutura de nanotubos de carbono

Um ponto relevante para algumas propriedades físicas dos nanotubos de carbono é como os anéis formados por seis átomos de carbono se orientam com relação ao eixo central do tubo. A Figura 10 fornece cinco exemplos de nanotubos com orientações diversas dos seus hexágonos. Isso nos leva a imaginar que podem existir tantos tipos de nanotubos quanto de estruturas com orientações diferentes dos seus hexágonos. E, mesmo assim, todos eles terão em comum o fato de terem forma cilíndrica.

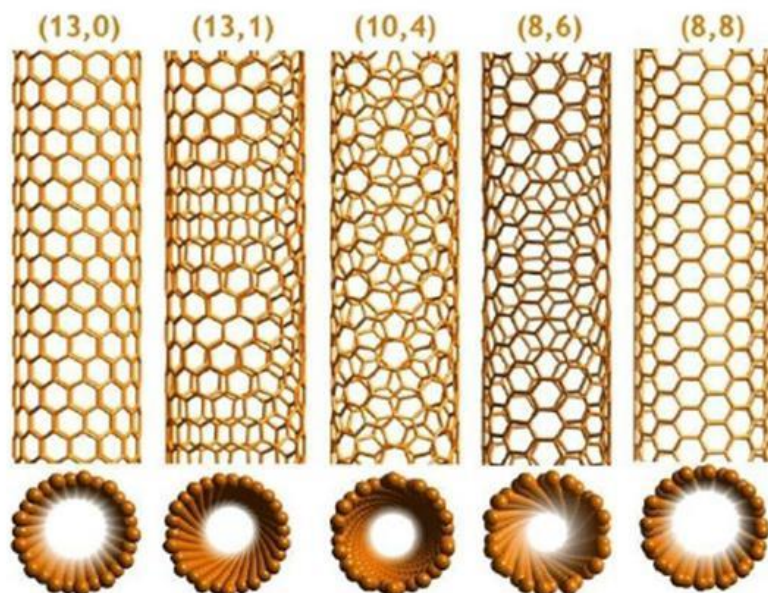
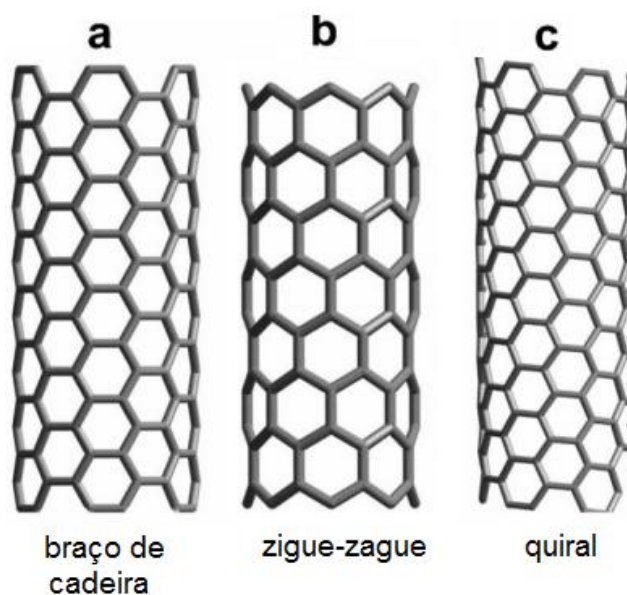


FIGURA 10 - Diferentes formas de orientações dos nanotubos de carbono - Ref.[27]

Existem três maneiras que a folha de grafeno pode se “enrolar” para formar nanotubos de carbono. Alguns nanotubos possuem simetria, tanto paralela, como perpendicular ao eixo de nanotubos, como os nanotubos de carbono da Figura 11 a e 11 b. Existem nanotubos, como o exemplo mostrado na figura 11 c, que possuem quiralidade, que é a propriedade de assimetria especular (o objeto diverge da imagem de seu reflexo). Estes últimos são comumente chamados de nanotubos "quirais". A denominação nanotubo "helicoidal" também é utilizada.



*FIGURA 11 - Tipos de estruturas de nanotubos de paredes simples -
Adaptado de Ref. [23]*

1.6.1.3 Propriedades eletrônicas

De todas as características especiais de grafenos e nanotubos de carbono, a que mais atrai a atenção de pesquisadores, em geral, são suas propriedades eletrônicas.

O grafeno, em particular, é considerado um material semi-metálico, pois sua banda de valência “toca” a banda de condução, permitindo que o material tenha propriedades condutoras, mas difere de metais comuns por não possuir elétrons livres na banda de condução. Nos nanotubos de carbono o comportamento eletrônico tem relação com forma de sua estrutura e de acordo com sua quiralidade, eles podem ser classificados como metálicos (ou condutores) e semicondutores [28]. Os tubos do tipo braço de cadeira são

classificados como materiais condutores, enquanto os tubos quirais e zigue-zague são classificados como semicondutores.

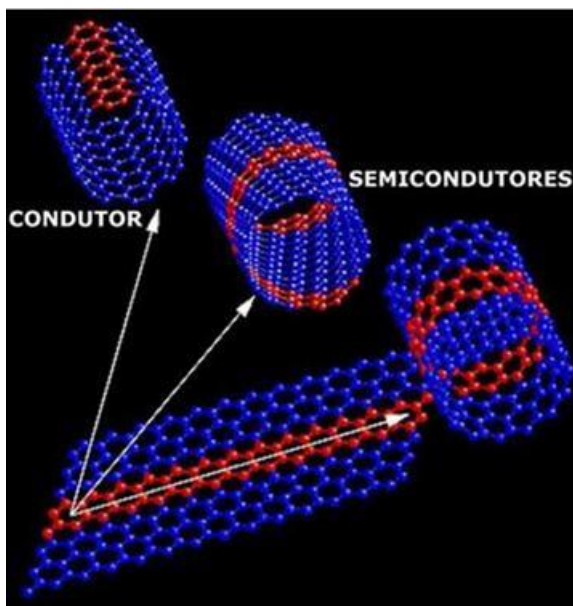


FIGURA 12: Propriedades eletrônicas dos nanotubos de acordo com o sentido de enrolamento da folha de grafeno - Ref. [29].

1.6.1.4 Sínteses dos nanotubos de carbono

A produção de nanotubos de carbono, de maneira comercializável, ainda requer a resolução de alguns “problemas”, dependendo é claro da especificidade da aplicação requerida. Alguns exemplos de inovações bem-sucedidas no processamento seriam melhor: controle da quiralidade obtida, índice de pureza, a qualidade estrutural ou tipo de nanotubos de carbono e o volume de produção (que atualmente é baixo, fato que eleva o custo deste produto). A solução seria entender o mecanismo de nucleação e crescimento de nanotubos, principal objetivo dos pesquisadores dessa área, ao redor do planeta [23].

Os métodos usuais de fabricação de nanotubos de carbono são por descarga em arco-voltaico, desbaste por laser de alta potência e deposição a partir de vapor químico.

O diâmetro destes nanotubos varia de 0,4 nm até 3 nm para os SWCNT's e de 1,4 nm até 100nm para os MWCNT's.

Qualquer uma das técnicas citada acima produz SWCNT ou MWCNT com uma grande concentração de impurezas, como por exemplo, o carbono amorfo e vestígios de catalisadores.

1.6.1.5 MWCNT's fabricados por CVD (*Deposição química em fase vapor*)

Os MWCNT's sintetizados pela técnica CVD se destacam em termos de rendimento e pureza. Esta técnica oferece melhor controle sobre os parâmetros de crescimento, quando em comparação com outras técnicas, pois os nanotubos formados possuem cristalinidade inferior. Isto pode ser atribuído ao fato de a temperatura de processamento ser relativamente baixa. No presente trabalho os MWCNT's foram sintetizados pela técnica CVD catalítico que contém de 12 a 14% de um catalisador de metal, considerado uma impureza, que é extraída posteriormente [30].

A síntese de nanotubos de carbono, de parede única ou paredes múltiplas, por método CVD envolve basicamente a presença de substrato, catalisador metálico e a decomposição de uma fonte de carbono. Existem várias técnicas de fabricação, porém, neste trabalho iremos abordar a técnica de impregnação. Os metais utilizados geralmente para estas reações são os metais de transição, tais como Fe, Co e Ni. É um processo que utiliza "baixa temperatura" em comparação com os métodos de descarga de arcos e ablação a laser, com a formação de nanotubos de carbono que ocorrem tipicamente entre 600 °C e 1000 °C. Os nanotubos de carbono preparados por métodos CVD são geralmente muito mais longos (algumas dezenas a centenas de micrometros) do que os obtidos por arco descarga (poucos micrômetros). Dependendo das condições experimentais, é possível crescer matrizes densas de nanotubos "redes". Os nanotubos de paredes múltiplas provenientes da técnica de CVD podem conter mais defeitos estruturais, ou seja, apresentam uma nano textura menor, do que MWCNT's de arco, devido ao processo de fabricação em temperatura mais baixa, o que não permite quaisquer rearranjos estruturais [30].

O processo de fabricação de nanotubos por CVD ocorre dentro de um forno aquecido, à temperatura desejada. Primeiramente ocorre a passagem de fluxo gasoso contendo hidrocarbonetos, principalmente metano, acetileno, etileno e benzeno.

Um segundo fluxo gasoso é misturado e gases como hidrogênio ou um gás inerte como ar passam/circulam sobre as partículas pequenas de metais de transição (Fe, Co, Ni). Estas partículas são previamente depositadas sobre substrato inerte, por exemplo, por pulverização de uma suspensão de partículas de metal sobre ele, ou qualquer outro método. A formação dos nanotubos ocorre em três etapas como mostra a Figura 13.

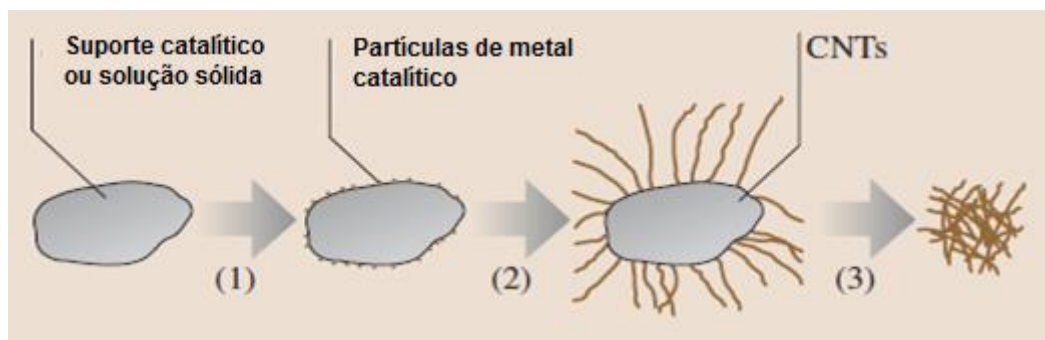


FIGURA 13 - Fases da formação de nanotubos por impregnação baseado na técnica de CVD (1) formação das partículas de metal catalíticas por redução de um precursor, (2) a decomposição catalítica de um gás contendo átomos de carbono, que conduz ao crescimento de nanotubos de carbono (CNT), (3) Remoção do catalisador para recuperar os nanotubos de carbono [15].

A formação dos nanotubos acima descrita é quimicamente definida como craqueamento por catálise térmica e pode ser expresso pela reação química descrita: $C_x H_y \rightarrow xC + y/2H_2$.

1.6.2 Policarbonato

1.6.2.1 Características do policarbonato

Os poliésteres resultam da condensação de poliácidos (ou também seus anidridos e ésteres) com poliálcoois. Este grupo de polímeros recebe este nome em virtude da presença do grupo carbonila na cadeia principal ($-R_{1/2}-C=O$). Os poliésteres podem ser subdivididos em três classes:

- Alifáticos - Cadeias do polímero não contêm anéis benzênicos;
- Aromáticos - Cadeias do polímero contêm um ou mais anéis benzênicos;

- Reticulados - Cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar.

Os polycarbonatos alifáticos são preparados a partir de dióis e carbonatos (dietil ou difenil) e a sua massa molar, que depende do processo, varia entre 500 e 5000. A escolha do monômero tem forte influência sobre as propriedades do polycarbonato resultante. O polycarbonato de glicol dietilênico é líquido na temperatura ambiente. O polycarbonato de 2,2-dimetil-propano-1,3-diol tem temperatura de fusão de 109° C e o de trans-tetrametilciclobutanodiol funde em temperaturas acima de 360° C. Em geral, a temperatura de fusão dos polycarbonatos alifáticos é menor que dos polycarbonatos aromáticos. Os grupos carbonatos alifáticos podem ser decompostos pelo calor e assim a sua estabilidade térmica é inferior a dos polycarbonatos aromáticos.

Devido a sua baixa temperatura de fusão e a sua baixa estabilidade térmica, polycarbonatos alifáticos não são utilizados como termoplásticos. O PC alifático é muito utilizado na síntese de poliuretanos [31] e, ainda, como plastificante e estabilizador de UV do poli (cloreto de vinila) (PVC).

Os polycarbonatos aromáticos podem ser preparados a partir de vários bisfenóis, sendo o de Bisfenol - A o mais importante, devido à combinação de propriedades obtidas. O PC de Bisfenol - A contém anéis benzênicos e grupos carbonato na cadeia principal e grupos metila ligados à cadeia principal, apresentando a estrutura molecular mostrada na Figura 14.

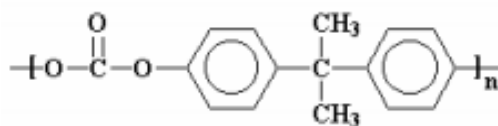


FIGURA 14 - Estrutura do polycarbonato de Bisfenol - A- Ref.[32].

O polycarbonato de Bisfenol - A é um polímero de engenharia, termoplástico e amorfo, que apresenta excelentes propriedades mecânicas (resistência à tração e ao impacto), ópticas (alta transparência) e térmicas. O polycarbonato de Bisfenol - A tem baixa absorção de umidade, boa resistência ao calor, podendo ser empregado até cerca de 140° C e boa estabilidade térmica e

oxidativa quando fundido. A interação do PC com os agentes ambientais pode, em certas situações, produzir alterações nas suas propriedades.

Artefatos de PC podem ser fabricados por meio de processos convencionais de moldagem por injeção e por extrusão, utilizando temperaturas de processo entre 250° C a 350° C. Acima desta faixa de temperatura observa-se a ocorrência de uma extensa hidrólise dos grupos fenólicos que produzem a degradação do polímero [33].

1.6.2.2 Processos de obtenção do policarbonato

A empresa General Electric, em 1958 nos EUA, pesquisava as resinas termofixas que possuísem como propriedades a estabilidade ao calor e a hidrólise. Em uma pesquisa a equipe obteve como subproduto o policarbonato de Bisfenol - A.

O PC pode ser sintetizado por meio de reações de policondensação do Bisfenol - A (4,4'- difenilol-propano). Os dois processos de obtenção mais conhecidos são:

a) Policondensação do líquido ou esterificação: Neste processo o PC é sintetizado por meio de uma reação de esterificação entre o Bisfenol - A e o carbonato de bifenila. Diésteres aromáticos de ácido carbônico com dihidroxidiarila, em presença de catalisador básico, produzem policarbonatos de alta massa molar. As vantagens da esterificação são a ausência de solventes e de etapas de recuperação associadas. Todavia, o processo de obtenção é difícil, exigindo altas temperaturas e baixas pressões.

b) Policondensação interfacial: Neste processo o PC é sintetizado por meio de uma reação de policondensação interfacial entre o Bisfenol - A e o fosgênio. Este é o método mais comum de preparação do policarbonato de Bisfenol - A. A Figura 15 apresenta a estrutura do Bisfenol - A e do fosgênio.

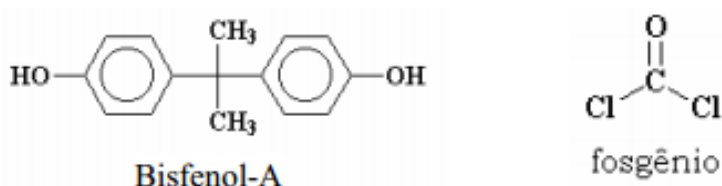


FIGURA 15 - Estrutura do Bisfenol - A e do Fosgênio Ref. [32].

No processo interfacial, o Bisfenol - A é dissolvido em soda cáustica aquosa e o fosgênio é colocado na presença de um solvente inerte, produzindo policarbonato de alta massa molar e subprodutos das reações químicas, como água e cloreto de sódio. A descrição das reações de polimerização é mostrada nas figuras seguir.



FIGURA 16 - Bisfenol - A reage com NaOH e forma um sal de Bisfenol - A, com a liberação de duas moléculas de H₂O, Ref. [32].

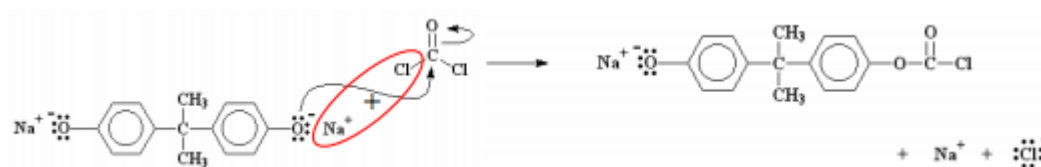


FIGURA 17 - Em seguida, o fosgênio reage com o sal de Bisfenol - A, ocorrendo a formação de um cloroformato e a liberação de NaCl, Ref. [32]

O cloroformato reage com outra molécula de sal de Bisfenol - A, da mesma forma que o fosgênio, dando origem a outro cloroformato e desta forma aumentando a cadeia.

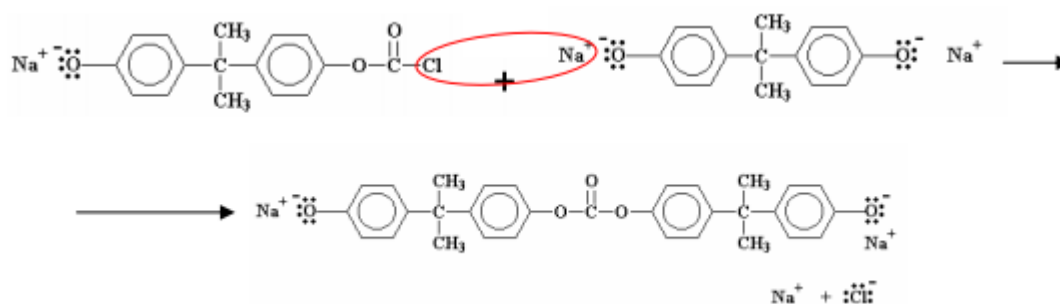


FIGURA 18 - Reação de propagação da macromolécula, Ref. [32]

O processo ocorre até que não haja mais cloroformatos, dando origem ao policarbonato de Bisfenol - A.

1.6.3 Solvente Clorofórmio

O clorofórmio é um líquido, com densidade de 1,48 g/cm³, incolor e volátil, com ponto de ebulição em 61,2° C, muito utilizado como solvente por ser uma molécula polar forte. Este fato é associado ao átomo de cloro que é o material mais eletronegativo e em sua interação com outras moléculas quebra as pontes de hidrogênio.

Neste trabalho utiliza-se o clorofórmio PA para dissolver o policarbonato, pois estes dois materiais possuem parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ) aproximados. A energia fornecida pela polaridade do clorofórmio vence a densidade de energia coesiva (DEC), força que une as macromoléculas do policarbonato, dissolvendo-o.

Na Tabela 01 – Comparativa entre parâmetros de solubilidade de solventes orgânicos industriais [34].

Material	Parâmetro de solubilidade Hildebrand δ (Mpa ^{0,5})
N – hexano	14,9
Tolueno	18,2
Clorofórmio	19,0
Tetrahidrofurano	19,4
Diclorometano	20,3
Etanol	26,6
Água	47,9

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 19 mostra o fluxograma que relaciona os materiais e ações para a preparação dos nanocompósitos, para posteriores caracterizações de microscopia, ensaio de tração, termogravimetria e propriedades de impedância.

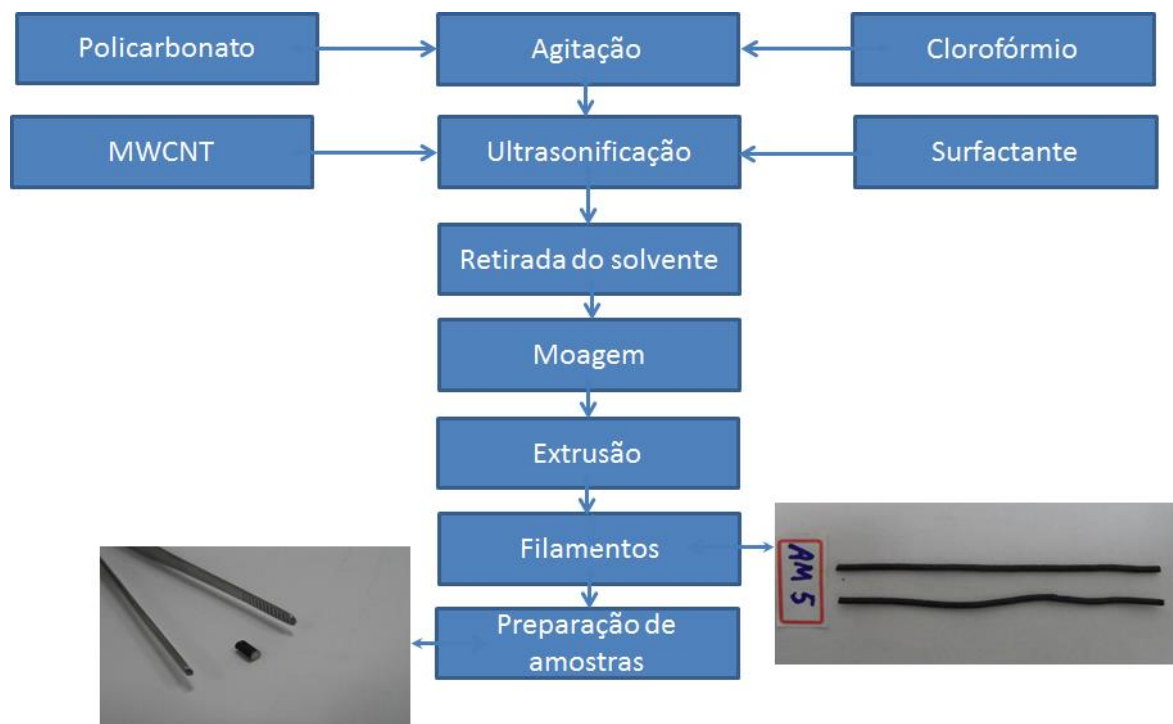


FIGURA 19 - Materiais e ações para a preparação dos nanocompósitos.

2.1 Dissolução do polycarbonato em clorofórmio (Mistura M1)

Primeiramente foram pesados 40 g (resultando um volume de 33 ml) de polycarbonato transparente com densidade de 1,2 g/cm³, de nome comercial Lexan 141-111, fabricado pela Sabic Innovative Plastics. Este material foi colocado em um frasco de vidro com tampa, em seguida foram adicionados 690 g de clorofórmio, fabricado pela Merck, com densidade de 1,48 g/cm³, resultando um volume de 467 ml.

A solução formada foi identificada como mistura M1, resultando em um volume de 500 ml. Este volume foi agitado durante 4 horas, com auxílio de agitador magnético, formando uma solução translúcida, incolor e com apenas uma fase.

2.2 Pesagem e mistura das parcelas de PC e MWCNT nas amostras

Os nanotubos de carbono foram pesados utilizando-se a balança analítica Shimadzu, modelo AW220, com erro de $\pm 0,0020$ g. Em seis, dos sete frascos disponíveis de 80 ml, foram adicionadas as quantidades de MWCNT's, indicadas na Tabela 02.

TABELA 02: Respectivas massas de nanotubos adicionadas em cada frasco.

Frasco (n.º)	MWCNT (g)
1	0,0000
2	0,0240
3	0,0481
4	0,0583
5	0,0729
6	0,0875
7	0,0963

Em seguida, dentro de cada um dos sete frascos, foi colocada uma quantidade diferente da mistura M1, mistura composta de policarbonato dissolvido em clorofórmio. A tabela 03 mostra as massas adicionadas a cada frasco.

TABELA 03 – Quantidades da mistura M1 adicionadas a cada frasco.

Frasco (n.º)	Massa da solução M1 (g)	PC (g)
1	18,2668	1,0000
2	16,7617	0,9175
3	15,2522	0,8349
4	14,6121	0,7999
5	13,7002	0,7500
6	12,7821	0,7000
7	12,2325	0,6696

O solvente (clorofórmio) foi extraído de cada frasco por meio de evaporação, obtendo as concentrações finais de cada amostra de nanocompósito.

TABELA 04 - Configuração final dos seis nanocompósitos mostrando a concentração de nanotubos em relação à massa de PC. O frasco número 1 representa o PC puro.

Frasco (n.º)	MWCNT (g)	PC (g)	Massa total (g)	Concentração de MWCNT (% da massa)
1	0,0000	1,0000	1,0000	0
2	0,0240	0,9175	0,9415	2,5
3	0,0481	0,8349	0,8833	5,0
4	0,0583	0,7999	0,8582	7,0
5	0,0729	0,7500	0,8229	9,0
6	0,0875	0,7000	0,7875	11,0
7	0,0963	0,6696	0,7659	13,0

2.3 Dispersão dos nanotubos

A dispersão de nanotubos de carbono na matriz de polímero é um problema difícil, independentemente do método de transformação, porque os nanotubos de carbono têm a tendência a aglomerar-se na matriz, devido a forças de Van der Waals [18] e a morfologia geométrica dos nanotubos. Diferentes técnicas têm sido utilizadas para conseguir o objetivo acima mencionado, tal como a localização seletiva de nanotubos de carbono em misturas de polímeros imiscíveis, bem como a preparação de nanocompósitos por meio de técnicas de processamento de soluções que facilitam a dispersão e distribuição das nanopartículas [35]. A técnica de dispersão aplicada nas amostras tem como finalidade que a estrutura do nanocompósito se apresente com boa distribuição e dispersão, como mostrado na Figura 20.

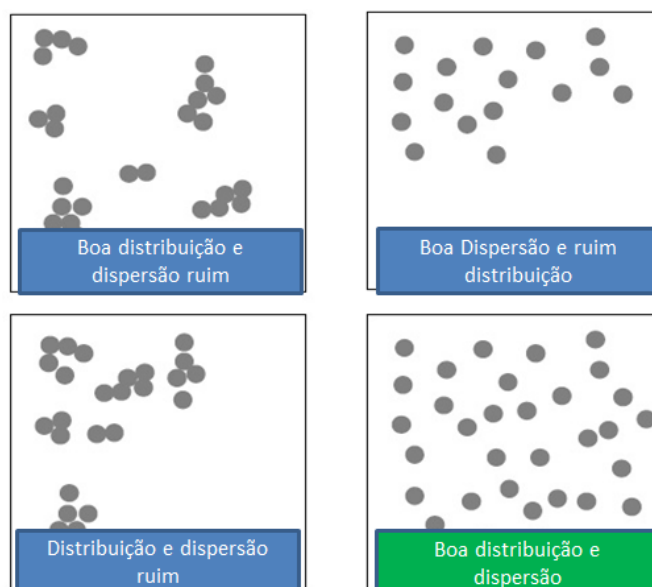


FIGURA 20 - No quarto quadrante um nanocompósito com boa distribuição e dispersão das nanopartículas.

Existem duas abordagens diferentes para dispersar os nanotubos: métodos mecânicos ou físicos e métodos químicos. No método de dispersão mecânica, por meio de ultrassom, os nanotubos são separados/desembaraçados uns dos outros. Há a possibilidade de fragmentação do nanotubos de carbono, fato que diminui sua razão de aspecto durante o processo de dispersão.

Os métodos químicos utilizam surfactantes ou a funcionalização dos nanotubos para alterar a sua energia de superfície, melhorando a sua molhabilidade, adesão e reduzindo a tendência de se aglomerarem quando em soluções com polímeros. É importante mencionar que funcionalizações químicas agressivas, tais como a utilização de ácidos puros com aportes de temperatura acima da temperatura ambiente, podem digerir/dissolver os nanotubos [36].

Neste trabalho foram utilizados os métodos de dispersão químico, por meio da adição de surfactante, e físico, por meio da ultrasonificação, para conferir homogeneidade às amostras de nanocompósitos.

2.3.1 Seleção do surfactante

Um desafio chave no processamento de materiais compósitos à base de nanotubos é a capacidade para dispersar uniformemente os nanotubos de carbono na matriz de polímero. Os nanotubos de carbono têm se mostrado difíceis de dispersar em polímeros orgânicos, devido à incompatibilidade química,

bem como dificuldades na dispersão relacionadas com a morfologia de nanotubos. Modificando-se a superfície dos nanotubos de carbono, tornar-se possível a dispersão uniforme, estável, evitando a aglomeração, na forma de “cordas entrelaçadas” de SWCNT’s ou MWCNT’s. Para maior eficiência do reforço, as “cordas entrelaçadas” precisam ser separadas em filamentos únicos [7].

No processo utilizado para a seleção de surfactante adequado, realizou-se um procedimento empírico de dispersão envolvendo quatro diferentes tipos de surfactantes. O objetivo deste procedimento era escolher o surfactante que apresentasse o melhor desempenho, evitando a aglomeração e decantação dos nanotubos na mistura de policarbonato dissolvido em clorofórmio e os nanotubos de carbono não purificados.

No ensaio havia quatro surfactantes com as seguintes descrições:

8X425 - Surfactante à base de silano;

8H543 - Surfactante à base óxido de etileno;

8H317 - Surfactante à base de silicone;

8E075 - Surfactante aquoso à base de quelante nitrogenado com componentes etilênicos (resinas alquílicas).

O ensaio consistiu na adição de 0,1 g de nanotubos, 20 ml de clorofórmio e 1 g de cada tipo de surfactante a cada frasco. Os frascos foram identificados com o código descritivo do surfactante. Após submeter às amostras a 30 minutos de ultrasonificação, as amostras foram colocadas em tubos de vidro com tampa.

Neste ensaio observou-se que o surfactante de código 8H543 promove a dispersão de forma homogênea dos nanotubos dentro da solução. Nas demais soluções presentes nos três primeiros tubos de ensaio, mostrados na Figura 21, observaram-se a aglomeração e fenômenos de decantação ou flutuação dos nanotubos de carbono.

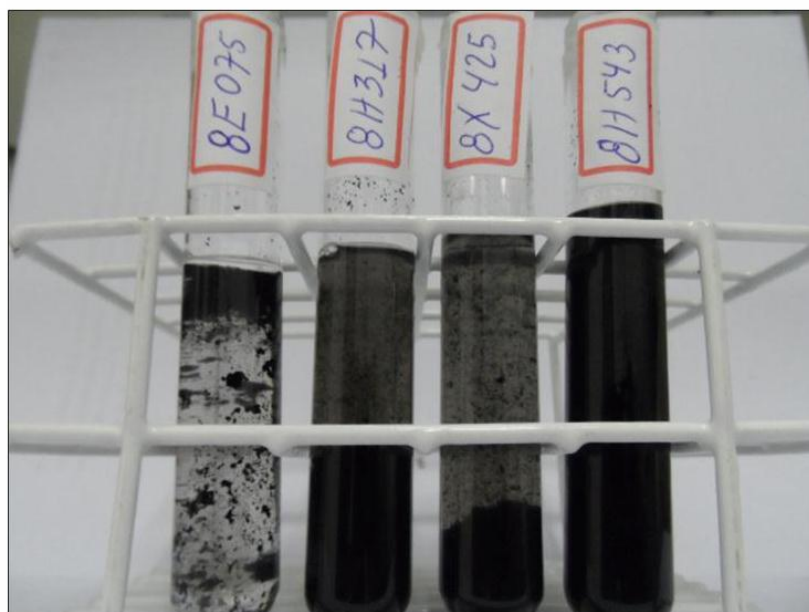
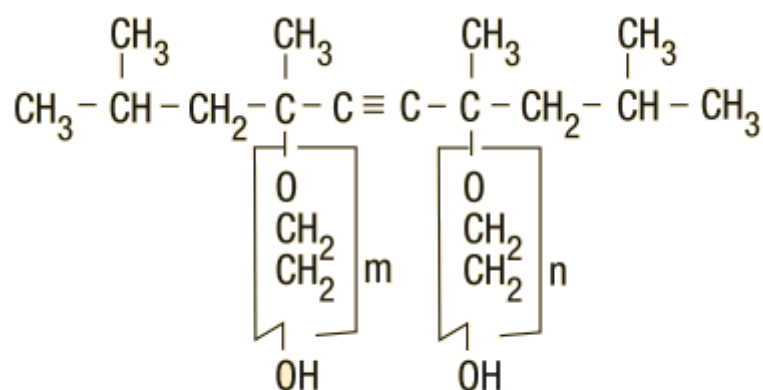


FIGURA 21 - A imagem acima mostra que a amostra com o código 8H543 – Surfynol 420 apresentou melhor desempenho. Nela observamos a dispersão homogênea dos nanotubos.

2.3.1.1 Surfactante a base de polióxido de etileno - Surfynol 420

A função química de um agente surfactante é revestir partículas ou moléculas e induzir repulsões eletrostáticas ou estéricas que podem contrabalançar as forças de atrações de Van der Waals que as atraem entre si. Neste trabalho, a repulsão eletrostática é fornecida por surfactantes adsorvidos que estabilizam os nanotubos contra a forte interação de Van der Waals existente entre os nanotubos, daí evitando a aglomeração [36].

Neste trabalho foi utilizado o produto Surfynol 420, fabricado pela empresa Air Products. O Surfynol 420 é um líquido incolor, com densidade 0,943 g/cm³, viscosidade de 250 cps a 20° C e possui em sua formulação o polímero polióxido de etileno. O polióxido de etileno é um surfactante não iônico (não possui carga), com um ponto hidrófilo no meio de dois grupos hidrofóbicos em simetria [37]. A estrutura molecular é mostrada na Figura 22.



m + n = Número de mols de óxido de etileno

FIGURA 22 - Estrutura dos surfactantes da série 400, Ref. [38]

As cadeias de óxido de etileno são chamadas de cadeias de estabilização. Estas cadeias regulam e estabilizam o número de moléculas adsorvidas sobre as superfícies dos nanotubos de carbono. Cadeias maiores (com maior número de unidades de óxido de etileno) aderem/envolvem, com forças maiores, às superfícies dos nanotubos. O efeito surfactante é produzido pelas moléculas de óxido de etileno, presentes na estrutura do polímero. Como mostra a Figura 23.

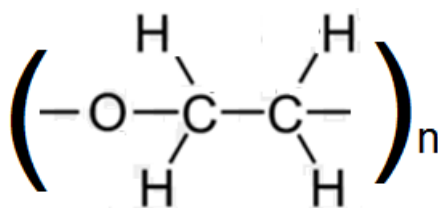


FIGURA 23- Unidade repetidora a base de óxido de etileno.

O oxido de etileno interage com os nanotubos formando micelas, onde as 2 “caudas” de cada molécula do surfactante envolvem os nanotubos que possuem características polares. Para os nanotubos se aglomerarem terão de vencer a força entre atração das moléculas de óxido de etileno que os envolve, esta condição evita a aglomeração [39].

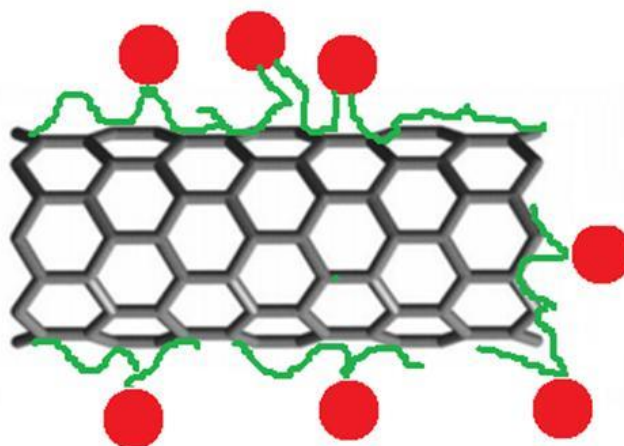


FIGURA 24 - Exemplo esquemático de nanotubos de carbono (no centro) envolvido pelo surfactante a base de polióxido de etileno – Adaptado de Ref. [37].

A adição de polióxido de etileno em uma solução de nanotubos de carbono e clorofórmio forma uma solução coloidal. As soluções coloidais têm as seguintes características:

- Formam uma linha divisória entre as soluções e as misturas heterogêneas.
- São misturas de grandes partículas (geralmente macromoléculas) que variam de tamanho de 10 a 2000 nm de diâmetro.
- As partículas coloidais são análogas ao soluto e o meio dispersante é análogo ao solvente.

2.3.2 Adição de surfactante

Foi adicionada a quantidade de 0,01 g em massa do surfactante Surfynol 420, em seis dos sete frascos identificados com as numerações entre 2 e 7. A amostra do frasco número 1 não possui a adição de nanotubos e por isso, não foi necessária a adição do surfactante.

TABELA 05 – Concentração de surfactante para cada nanocompósito

Frasco (n.º)	Surfynol 420 (g)	Massa total PC PC/MWCNT (g)	% de surfactante no nanocompósito
1	0,0000	1,0000	0
2	0,0100	0,9415	1,1
3	0,0100	0,8833	1,1
4	0,0100	0,8582	1,1
5	0,0100	0,8229	1,2
6	0,0100	0,7875	1,3
7	0,0100	0,7659	1,3

2.3.3 Ultrasonificação

Para que haja propagação das ondas ultrassônicas é necessário que o meio de propagação tenha propriedades elásticas. Então, o movimento de um corpo vibrando é transmitido às moléculas adjacentes, as quais, antes de retornarem à posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para as moléculas que estão ao redor. Esse movimento periódico cria ciclos de compressão e expansão, característico do fenômeno de cavitação [40].

A ultrasonificação de fluidos é baseada em três mecanismos físicos: a cavitação do líquido, o aquecimento localizado e a formação de radicais livres. Na cavitação há a formação e implosão das bolhas, podendo causar dispersão de partículas e fratura de sólidos. A frequência do ultrassom determina o tamanho máximo da bolha no líquido. Baixas frequências (cerca de 20 kHz) produzem bolhas grandes e que liberam alta energia ao entrarem em colapso. O aumento da frequência (para patamares em torno de 50 kHz) reduz o tamanho das bolhas e a energia liberada, reduzindo assim o efeito de cavitação.

A ultrasonificação de nanotubos de carbono, em solvente como o clorofórmio, foi a técnica adotada para a dispersão das amostras.

As seis misturas foram ultrasonificadas por 2 horas, em frascos com tampa, no equipamento de ultrassom modelo 750A, fabricado pela Unique, utilizando-se a frequência de 42 kHz, com o principal objetivo de promover a dispersão dos nanotubos.

2.4 Evaporação do solvente

Neste trabalho a evaporação ocorre de maneira análoga à evaporação do solvente presente em tintas convencionais (mistura de componente sólido, solventes e polímero dissolvido). A evaporação do clorofórmio ocorreu em dois estágios. No primeiro estágio, a perda de solvente é função da pressão parcial dos solventes. A resistência à evaporação nesta fase é devido à difusão das moléculas de solvente através de uma fina camada de ar acima da superfície da solução. No término do primeiro estágio formou-se um filme de policarbonato, considerado uma barreira, na superfície das amostras, enquanto o clorofórmio se evaporava.

O segundo estágio da evaporação é determinado pela difusão das moléculas do solvente através do filme formado na superfície, até alcançar sua superfície. Geralmente, este estágio é muito mais lento que o primeiro e só é alcançado quando 20 – 30 % do solvente são evaporados [41]. O gráfico que descreve a evaporação das amostras é mostrado do na Figura 25.

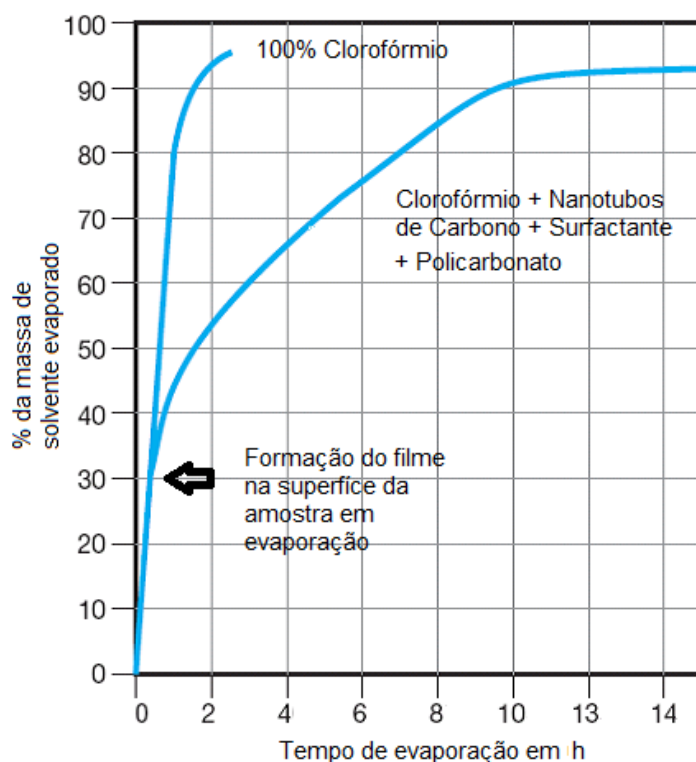


FIGURA 25 – Curvas comparativas de evaporação entre o clorofórmio puro e de uma solução deste mesmo solvente com policarbonato, nanotubos e surfactante – Adaptado de Ref. [41].

As sete amostras foram vertidas em moldes de borracha de silicone, com formato de panelas, ficaram por 24 horas a temperatura ambiente e expostas ao ar circulante da capela do laboratório.



FIGURA 26 - Amostra 5 em processo de evaporação do solvente

Ao final desta etapa, observou-se a volatilização de todo o clorofórmio e a formação de fragmentos sólidos, de cor preta, que apresentavam estrutura aerada. Como mostrado na Figura 27.

2.5 Granulação

Após a evaporação do solvente foi necessária à granulação das amostras, para posterior extrusão.



FIGURA 27 - Aspecto da amostra 5 após a evaporação de extração do molde.

As sete amostras passaram por granulação ou peletização, que é a transformação do material em pequenos grãos ou fragmentos de menor dimensão. A granulação ocorre por meio da aplicação de forças de cisalhamento. A tensão de cisalhamento ou ainda tensão de corte é um tipo de tensão gerada por forças aplicadas em sentidos opostos, em direções semelhantes, mas com intensidades diferentes no material [42]. Como mostram os exemplos da Figura 28.

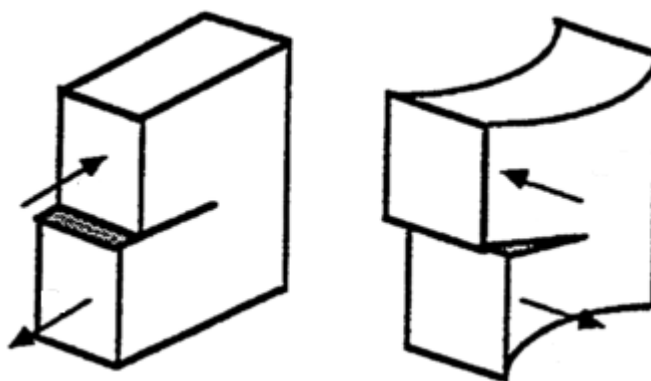


FIGURA 28 - Direção das Forças de cisalhamento – Adaptado de Ref. [42].

Este processo geralmente é realizado com equipamentos especializados chamados moedor, granulador, cortador ou guilhotina. Estes equipamentos podem ter mecanismos diferentes de funcionamento, dependendo do tipo de material a ser peletizado. Neste trabalho foi utilizada a guilhotina manual de laboratório para a granulação.

2.6 Desumidificação

Em sua maioria os termoplásticos absorvem a umidade da atmosfera e, dependendo do tipo de resina, as quantidades absorvidas podem ser maiores ou menores. Nos polímeros onde existem números maiores de pontes de hidrogênio ocorre a absorção de níveis maiores de umidade, pois a água se instala entre as pontes de hidrogênio, como mostra a Figura 29.

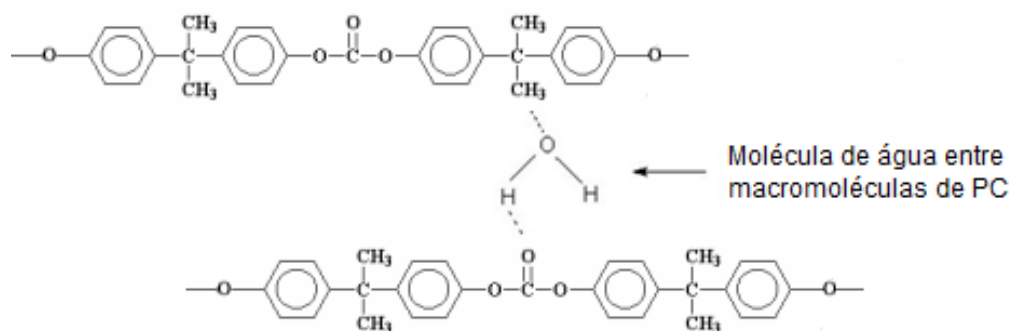


FIGURA 29 - Molécula de água na estrutura do policarbonato.

Um polímero saturado de umidade está suscetível aos efeitos da hidrólise. A degradação polimérica, conhecida como hidrólise, é o resultado do rompimento de cadeias poliméricas devido à reação química entre os átomos de oxigênio e hidrogênio da cadeia polimérica e a molécula de água. Esta degradação é intensificada pela energia térmica fornecida pelo aquecimento do polímero, até a temperatura de fusão, para o processamento.

A hidrólise pode gerar a formação de bolhas de vapor de água na estrutura do produto, que são considerados defeitos estruturais. Para prevenir este inconveniente, as amostras dos nanocompósitos foram desumidificadas em estufas de ar circulante por 4 horas a 100°C.

2.7 Extrusão de polímeros

O processo de extrusão é a moldagem, de forma contínua ou descontínua, por injeção/passagem de um termoplástico fundido através de uma matriz de extremidade aberta, similar à extrusão de metais, como mostra a Figura 30.

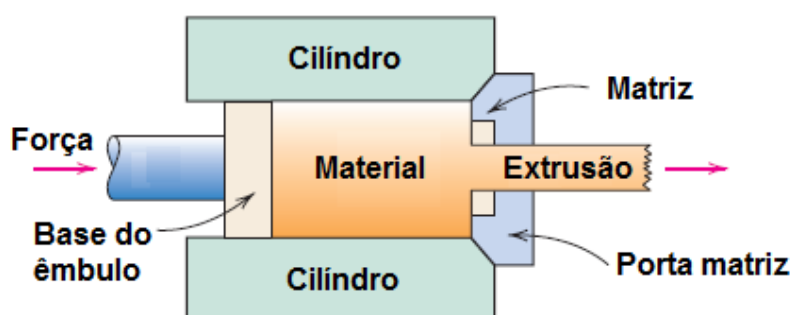


FIGURA 30 - Esquema de processo de extrusão com pistão

O objetivo da extrusão é misturar/compactar a matriz e nanotubos de carbono por meio das seguintes fases:

- a) Aquecimento a 240° C: A energia térmica fornecida pelas resistências elétricas reduz a força de atração entre as moléculas, promovendo a agitação e desorganização molecular, tornando o polímero com uma estrutura molecular amorfa. A viscosidade do polímero diminui e o mesmo se funde. Nesta etapa os nanotubos se ligam às moléculas da matriz.
- b) Compactação com o pistão com carga de 50 N: Para conseguir uma boa dispersão, sem defeitos estruturais no sistema de matriz-nanopartícula, isto é importante, porque os aglomerados de nanopartícula na matriz são pontos de partida para a quebra do material [43].
- c) Extrusão: O movimento de passagem da massa fundida pela matriz, canal com estricção, auxilia na dispersão, separação dos aglomerados de nanotubos e dá a forma final ao produto.

2.7.1 Extrusão com plastômetro

Um pistão mecânico propela o material fundido através de uma matriz cilíndrica aberta. Este processo é descontínuo e a massa do produto extrudado, ou filamento, é similar a capacidade da câmara de aquecimento do plastômetro. Neste processo não há o esforço de cisalhamento proporcionado pelo giro de rosca. A extrusão ocorre na medida em que a massa fundida é forçada através do orifício de uma matriz. A solidificação do filamento extrudado é realizada pelo ar do ambiente.

Extrusão com plastômetro foi a técnica adaptada para produzir comprimentos descontínuos tendo geometrias de seção reta constantes, os filamentos. Eventualmente pode ocorrer fratura do filamento durante o processo de extrusão. Os produtos obtidos após a extrusão das sete amostras são filamentos de aproximadamente 100 mm, sendo seis deles na cor preta e um transparente, referente ao PC puro. Estes sete filamentos serão utilizados para a preparação de corpos de prova para leituras de impedância.



FIGURA 31 – Amostra 5 após processo de extrusão. (forma de filamentos)

2.8 Preparação de corpos de prova para medidas de impedância

Para a leitura da propriedade de impedância em diferentes frequências utilizou-se o equipamento Solartron, modelo 1260A / Gain-Phase Analyzer. Para o armazenamento, tratamento e análise dos dados foram utilizados os softwares Z-View© e Z-Plot©. As medições foram realizadas na faixa de $10 - 10^6$ Hz de frequência, à temperatura ambiente. Ao medir a amplitude e a mudança de fase da corrente resultante, os componentes reais e imaginários da impedância complexa podem ser calculados.

Os filamentos extrudados foram cortados, no sentido transversal, com bisturi cirúrgico, formando cilindros de aproximadamente 7 mm de comprimento. As dimensões das amostras foram medidas com paquímetro Mitutoyo com precisão de 0,05 mm. As faces foram lixadas de maneira a se tornarem paralelas entre si.

Tabela 06 - As sete amostras foram medidas e apresentaram as seguintes grandezas

Frasco (n.º)	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
1	4,40	2,30
2	4,50	2,30
3	4,60	2,30
4	4,50	2,20
5	4,30	2,20
6	4,60	2,20
7	4,70	2,20

Em seguida, as amostras foram posicionadas no dispositivo que comporta até três amostras para a realização de medições de propriedades elétricas.

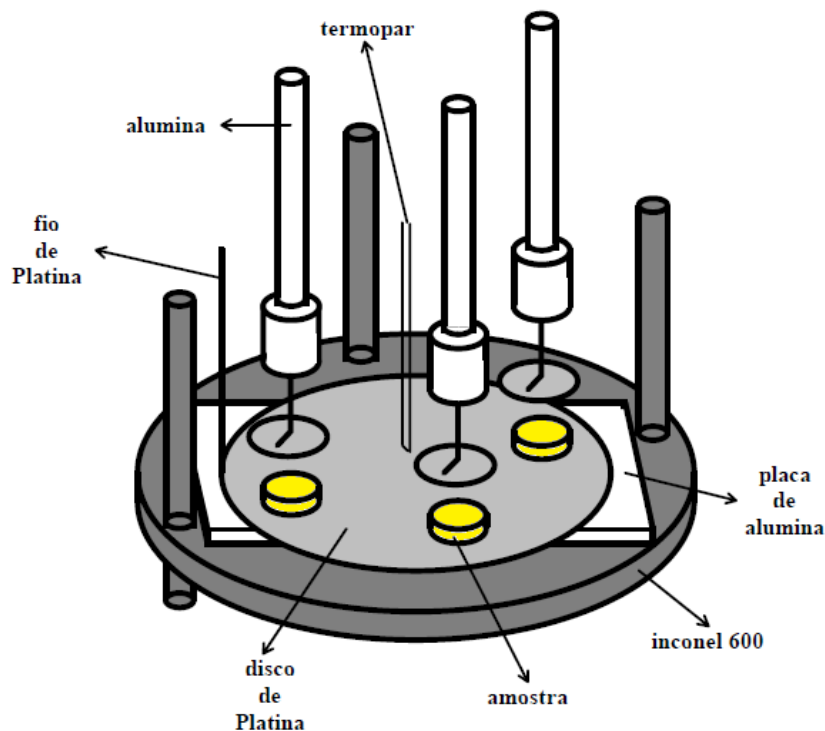


FIGURA 32 - Detalhe do porta amostras da câmara de medidas elétricas [19].

As faces das amostras foram pintadas com tinta condutiva, que tem a finalidade de promover contato elétrico, de forma homogênea nas superfícies superior e inferior da amostra, e o dispositivo de medição Solartron 1260 A. As faces paralelas das amostras foram pintadas com prata coloidal e secas ao ar. A tinta de prata é utilizada neste trabalho foi SPI Silver Paint – Flash dry.

As caracterizações elétricas foram realizadas por medidas de espectroscopia de impedância na faixa de frequência de 1 MHz a 1 Hz, variando-se as tensões alternadas entre 10 mV e 500 mV.

3 ANÁLISES E RESULTADOS

3.1 Caracterizações por meio de microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para a realização das imagens de MEV, dois pequenos cilindros de 4 mm de comprimento por 2 mm de diâmetro foram cortados das amostras, as faces de um dos cilindros foi lixada.

Os cilindros foram fixados, com auxílio de prata coloidal (*SPI Silver Paint – Flash dry*), sobre o porta amostras, de cobre, um na posição vertical (para visualizar a face lixada do filamento) e outro na horizontal (para visualizar a lateral do filamento). Em seguida, as amostras foram recobertas por evaporação com camada nanométrica de ouro. As imagens foram obtidas no microscópio eletrônico JEOL, modelo FEGSEM JMS-6701F, operando com feixe de elétrons sob tensão de aceleração de 3,0 kV. As imagens deste trabalho foram obtidas com ampliações entre 7.000 e 23.000 vezes.

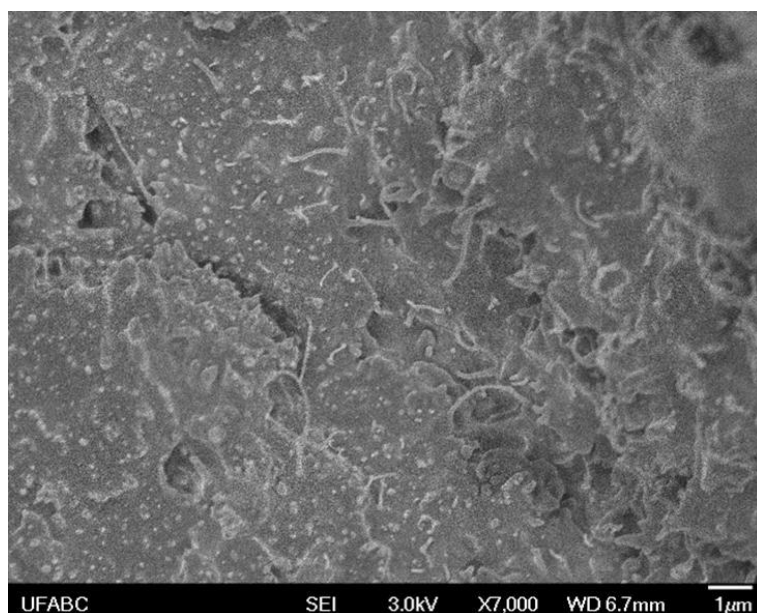


FIGURA 33 - Amostras com 2,5 % de nanotubos dispersos em matriz de PC

Na Figura 33 observa-se a presença de nanotubos dispersos de forma homogênea na amostra

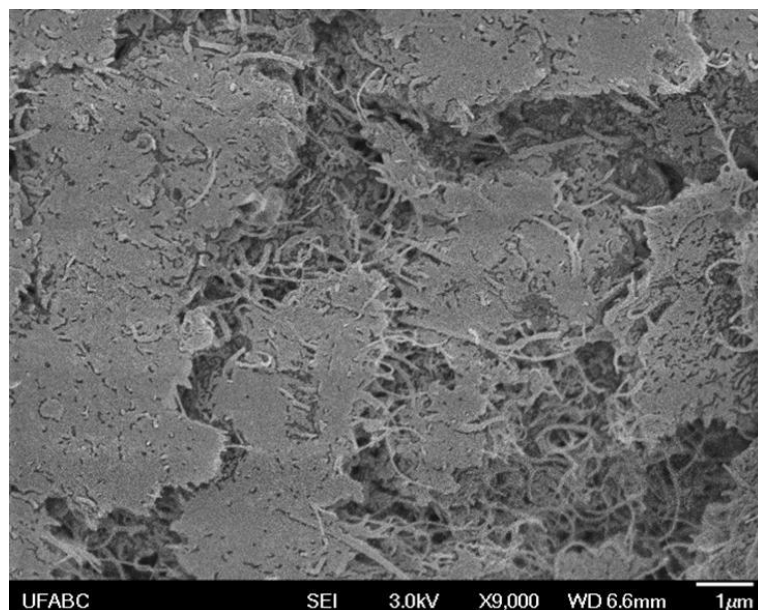


FIGURA 34 – Amostra com 5 % de nanotubos dispersos em matriz de PC.

Na Figura 34 observa-se concentração maior de NTC, em relação à Figura 33, e a presença de vazios “defeitos”. Este fato revela oportunidade de melhoria no processo de compactação.

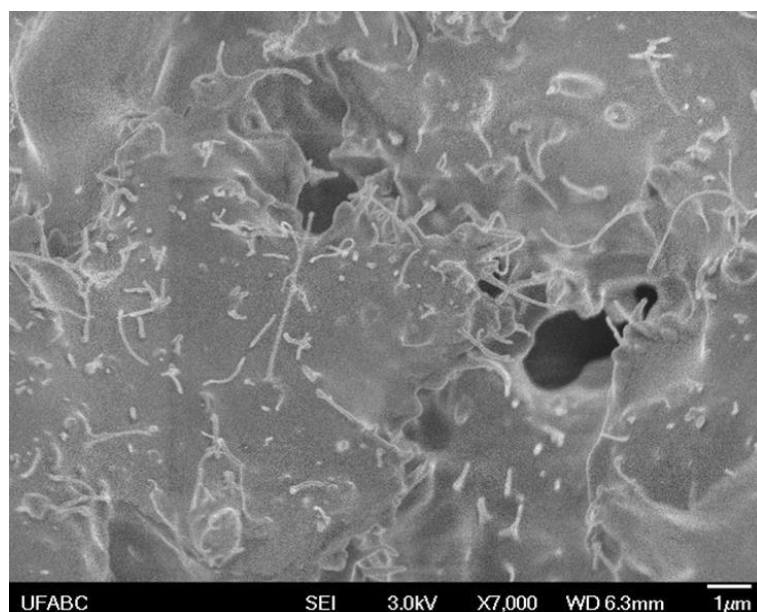


FIGURA 35 - Amostra com 7 % de nanotubos dispersos em matriz de PC.

Na Figura 35 observa-se a variedade de comprimentos de nanotubos, que são do tipo não purificados, presentes na amostra. Este fato revela oportunidade de melhoria na seleção do tipo de CNT utilizado.

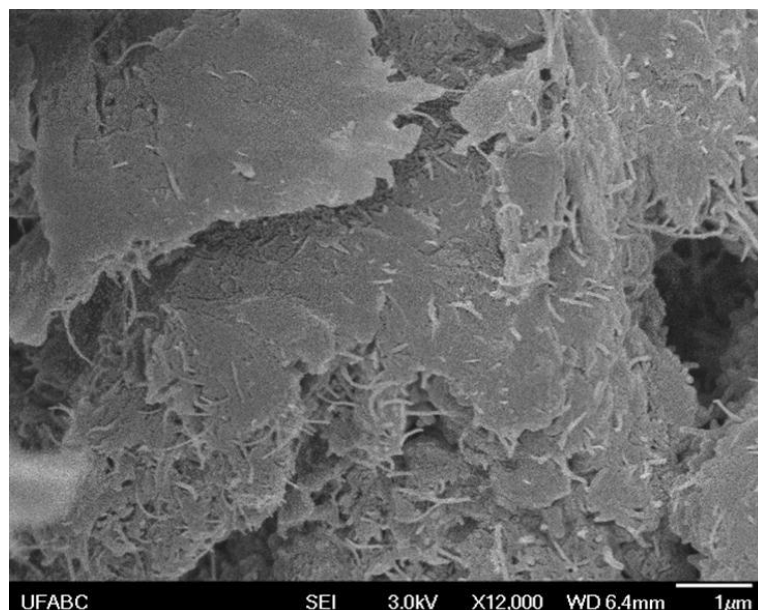


FIGURA 36 - Amostra com 9,0 % de nanotubos dispersos em matriz de PC.

Na Figura 36 observa-se a elevada concentração de CNT e a presença de delaminações na estrutura da amostra.

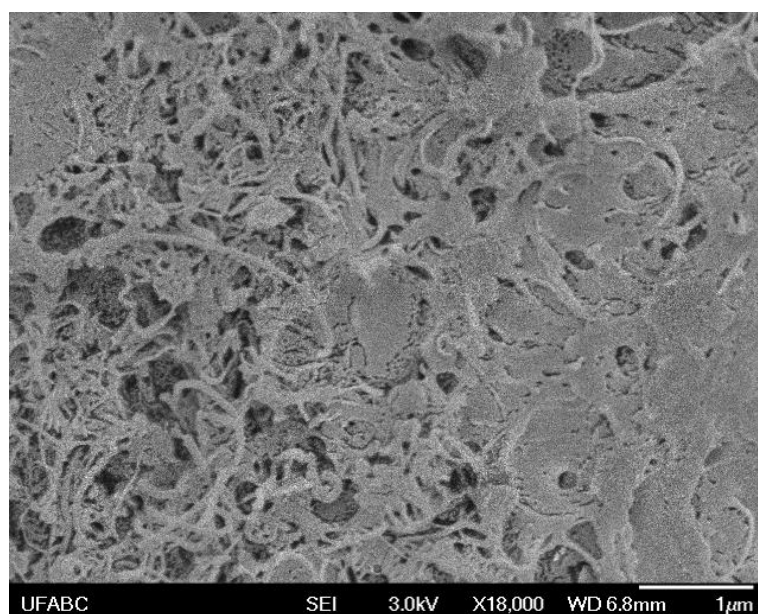


FIGURA 37 - Amostra com 11 % de nanotubos dispersos em matriz de PC

Na Figura 37 observa-se o fenômeno de entrelaçamento dos CNT's e a formação de uma rede de nanotubos na estrutura da amostra.

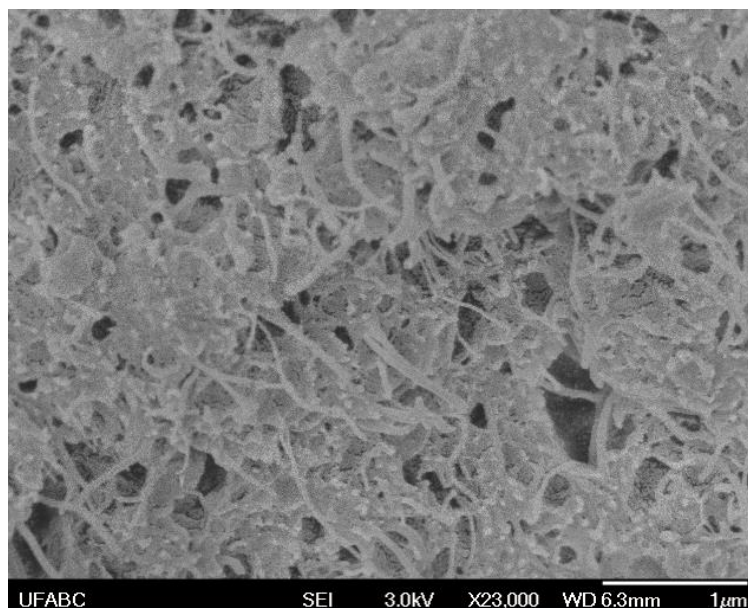


FIGURA 38 – Amostra com 13 % de nanotubos dispersos em matriz de PC

Na Figura 38 observa-se o fenômeno de entrelaçamento dos CNT's e a formação de uma rede de nanotubos na estrutura da amostra.

3.2 Caracterizações por meio de ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado utilizando-se uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 3366, com os seguintes parâmetros:

- Velocidade de 5 mm/min;
- Célula de carga de 0,5KN;
- Comprimento útil e do filamento e distância entre garras de 50 mm;
- Deformação medida através do deslocamento da trave móvel.

TABELA 07: Resultados de propriedades mecânicas de 2 amostras:

Propriedade	Unidade	PC Puro	PC com13% MWCNT
Resistência à tração máxima	MPa	41	5
Módulo de elasticidade	MPa	629	1361
Resistência no escoamento	MPa	38	5
Resistência à tração na ruptura	MPa	40	5
Alongamento	%	42	0,7

Na amostra com 13 % de MWCNT observa-se o incremento de 100 % do valor de módulo de elasticidade e queda nos resultados de resistência à tração e alongamento em relação aos resultados observados no PC puro.

3.2.1 Representações gráficas das propriedades mecânicas

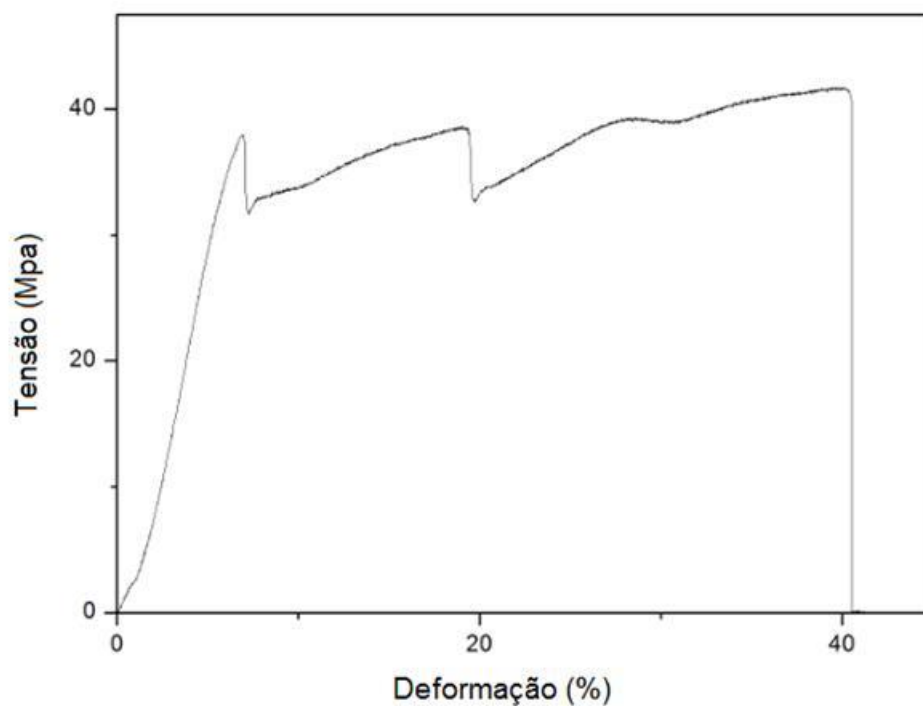


FIGURA 39 - Ensaio de tração PC puro

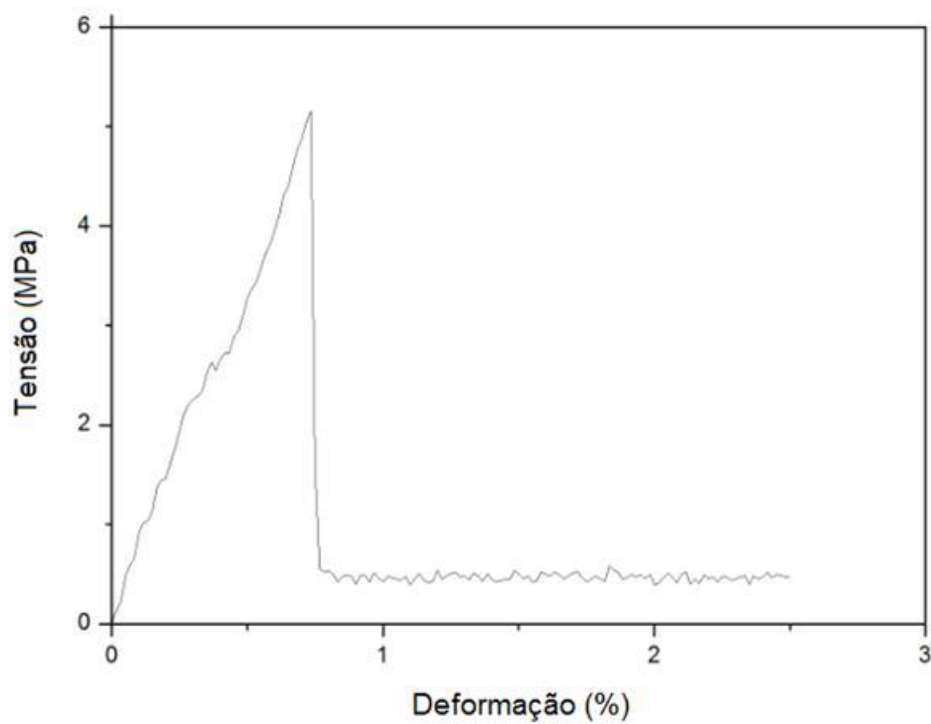


FIGURA 40 - Ensaio de tração PC com 13% de MWCNT

3.3 Caracterizações por meio de análise termogravimétrica - TGA

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de caracterização no ramo de análises térmicas de materiais. Esta análise é destrutiva e possibilita o monitoramento da variação da massa, de uma amostra, em função da temperatura ou do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas. Neste trabalho utilizou-se o equipamento SETARAM modelo Labsys Evo, em taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, com rampa de aquecimento iniciada a temperatura ambiente e chegando à 1500°C .

Na Figura 41 são apresentadas medidas de perda de massa para as amostras de PC puro, PC com adição de 7% em massa de NTC e PC com 13% em massa de NTC. Pode-se notar a adição de NTC ao PC adianta o início da decomposição deste. Estes resultados poderão ser utilizados na determinação da concentração real de NTC na matriz de PC.

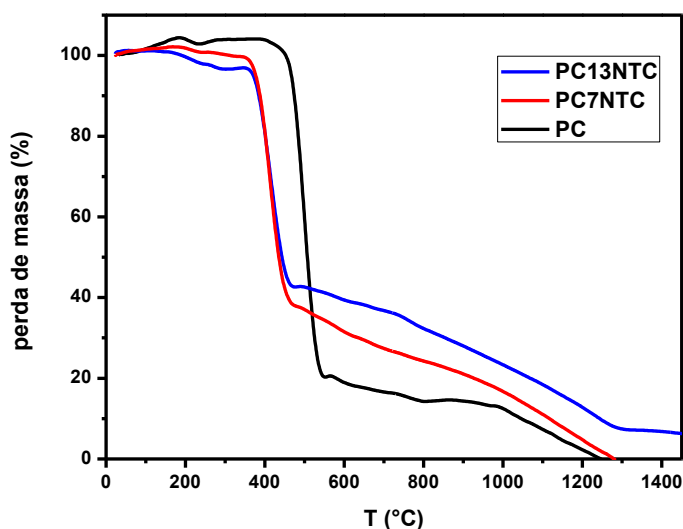


FIGURA 41 - Termogravimetria de amostras de PC, PC + 7% em massa de NTC e PC + 13% em massa de NTC.

Na análise termogravimétrica observa-se a que a temperatura crítica de oxidação diminui de 500°C , no policarbonato puro, para 400°C , nas amostras com 7 e 13 % de nanotubos.

3.4 Caracterizações por meio de espectroscopia de impedância

As Figuras 42 a 46 são apresentados os resultados das medidas de espectroscopia de impedância das amostras de PC com NTC em várias concentrações.

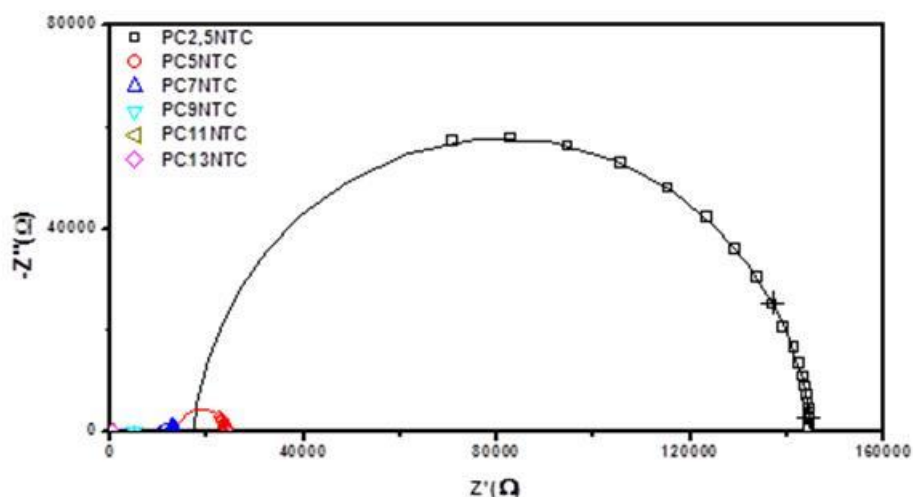


FIGURA 42 - Diagramas de impedância das amostras PC2,5NTC, PC5NTC, PC7NTC, PC9NTC, PC11NTC e PC13NTC.

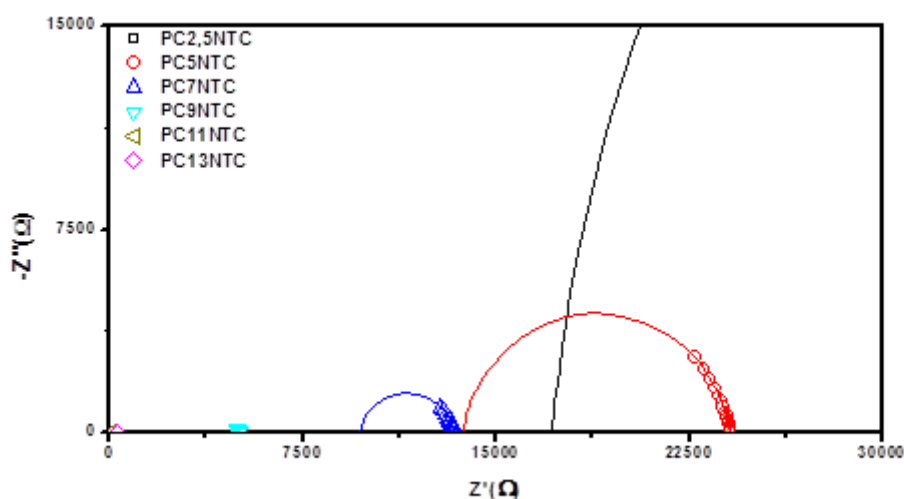


FIGURA 43 - Diagramas de impedância das amostras PC5NTC, PC7NTC, PC9NTC, PC11NTC e PC13NTC.

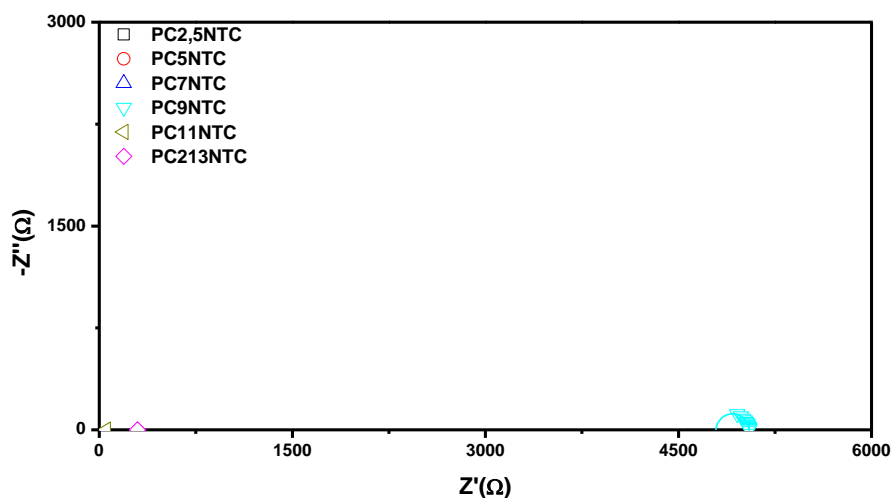


FIGURA 44 - Diagramas de impedância das amostras PC9NTC, PC11NTC e PC13NTC.

Podemos notar que para as amostras PC2,5NTC; PC5NTC; PC7NTC e PC9NTC, ou seja, aquelas com menores concentrações de NTC os resultados podem ser representados por um circuito equivalente contendo um resistor em série com um ramo contendo um resistor em paralelo com um capacitor (Figura 45 a). Para amostras com maiores concentrações de NTC o circuito equivalente se resume a um resistor simples (Figura 45 b).



FIGURA 45 - Representação das propriedades através de circuitos elétricos.

Podemos associar o resistor R_1 à condutividade elétrica dos NTC, enquanto que o ramo $R_2//CP$ pode representar a impedância do PC. Dessa forma, podemos separar as diferentes contribuições individuais dos materiais que compõe o nanocompósito.

Além disso, a partir da intersecção dos resultados experimentais das medidas de espectroscopia de impedância com o eixo das abscissas, foi possível determinar a resistência elétrica total dos compósitos. Esses resultados são apresentados na Figura 46.

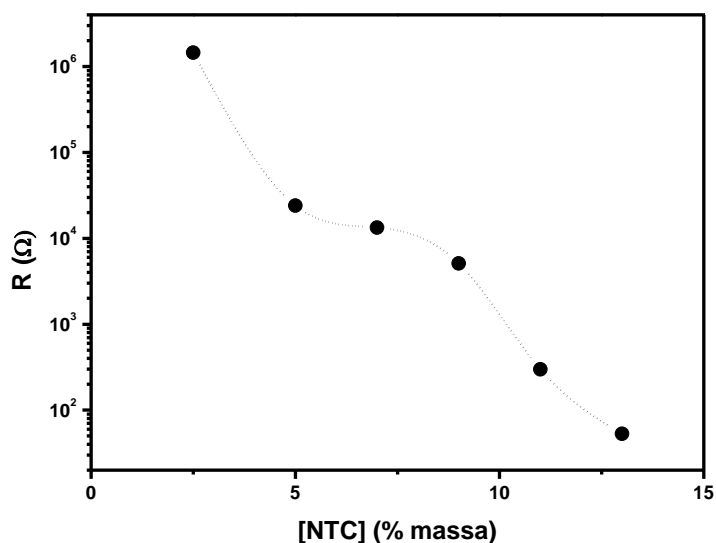


FIGURA 46 - Valores de resistência elétrica, em escala logarítmica, dos compósitos de PC com adição de NTC.

Da Figura 46 pode-se notar uma variação de 4 ordens de grandeza na resistência elétrica dos compósitos. Quanto maior a quantidade de fase condutora (NTC) menor a resistência elétrica. Este resultado pode ser importante na escolha da concentração de NTC em matriz polimérica para determinadas aplicações ou mesmo na construção de dispositivos.

3.4.1 Condutividade elétrica

TABELA 08: Resultados das medições de condutividade elétrica:

Amostra (n.º)	Concentração de nanotubos (%)	Resistência (Ω)	Comprimento (m)	Área da secção transversal (m^2)	Condutividade σ [$(\Omega \cdot m)^{-1}$]
1	2,5	1,4500E+06	0,0044	4,1546E-06	0,0007
2	5	2,3974E+04	0,0045	4,1546E-06	0,0452
3	7	1,3316E+04	0,0046	4,1546E-06	0,0831
4	9	5,0903E+03	0,0045	3,8012E-06	0,2326
5	11	2,9804E+02	0,0043	3,8012E-06	3,7955
6	13	5,3000E+01	0,0046	3,8012E-06	22,8327

Observa-se que com incremento da concentração de nanotubos de carbono há o aumento de condutividade elétrica.

3.4.2 Exposição química

Na Figura 47 são mostrados diagramas de impedância para a amostra PC7NTC ao ar e sob etanol. A variação da resistência elétrica do compósito indica que este material pode ser um sensor de etanol.

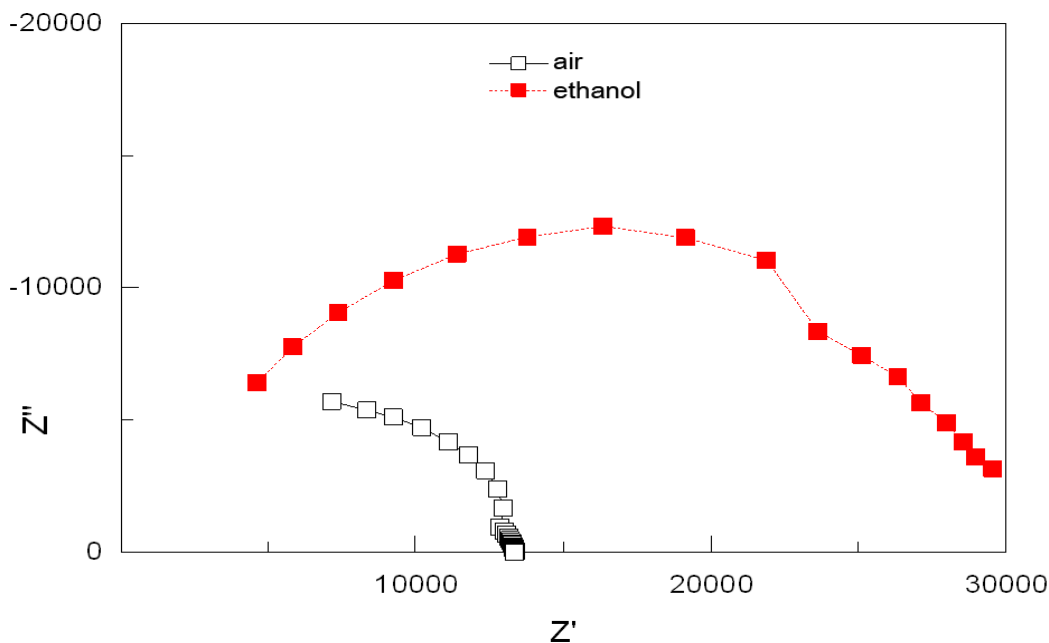


FIGURA 47 - Diagramas de impedância para a amostra PC7NTC ao ar e sob etanol. A unidade dos eixos é o Ohm (Ω).

4 CONCLUSÕES

É possível manter a dispersão de uma solução de PC/MWCNT por até 24 horas utilizando o surfactante adequado.

Nas imagens de MEV observamos boa dispersão em todas as amostras e a presença de defeitos e delaminações nas superfícies observadas, mostrando oportunidade de melhoria no processo de compactação das amostras.

Na análise termogravimétrica observa-se a que a temperatura crítica de oxidação diminui de 500°C, no policarbonato puro, para 400° C, nas amostras com 7 e 13 % de nanotubos. Este fato, possivelmente, está associado à presença de carbono amorfo, surfactante e vestígios catalisadores metálicos na estrutura dos nanotubos não purificados.

A adição dos nanotubos aumenta o resultado do módulo de elasticidade e diminui a resistência à tração e alongamento. Esta diminuição está

associada à presença de defeitos estruturais, que foram detectados nas imagens de microscopia.

O comportamento de percolação do nanocompósito pode ser estudado por meio de espectroscopia de impedância. Observamos que, com o aumento da concentração de nanotubos no nanocompósito, a impedância real e imaginária são reduzidas.

O circuito equivalente, que descreve os nanocompósitos produzidos, possui um resistor R_1 , em série, com ramificação contendo o resistor R_2 , em paralelo com capacitor C , ou seja, $R_1 + R_2 \parallel C$. Nas amostras com concentrações entre 2,5 % e 9 %, ou seja, amostras com as menores concentrações de NTC, os resultados podem ser representados por um circuito $R_1 + R_2 \parallel C$. Para amostras com maiores concentrações entre 11 % e 13 %, o circuito equivalente é constituído de somente um resistor R_1 . Possivelmente, nos gráficos de espectroscopia de impedância dos nanocompósitos, o primeiro elemento, R_1 , representa a resistência elétrica dos nanotubos ou a parte condutiva e o segundo elemento do circuito, $R_2 \parallel C$, representa o policarbonato ou a parte dielétrica.

Há o aumento de condutividade elétrica com o incremento da concentração de nanotubos na estrutura e os compósitos de PC/MWCNT são sensíveis a etanol. Ao entrar em contato com o etanol observou-se acréscimo nas impedâncias real e imaginária. Após o término do contato o espectro de impedância retornou à configuração inicial.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. S. . Schadler, "Nanocomposite Science and Technology," *Copyr. © 2003 Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA*, vol. Chapter 2., pp. 78–89.
- [2] Y. Ma, D. Wu, Y. Liu, X. Li, H. Qiao, and Z.-Z. Yu, "Electrically conductive and super-tough polypropylene/carbon nanotube nanocomposites prepared by melt compounding," *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 384–391, Jan. 2014.
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V Braun, *Related Titles from Wiley-VCH Molecular Imprinting From Fundamentals to Applications Multilayer Thin Films Sequential Assembly of Nanocomposite Materials High Temperature Ceramic Matrix Composites Nanotechnology*, 1 th. 2003, p. 236.
- [4] G. A. Mansoori, "Principles Of Nanotechnology: Molecular-Based Study Of Condensed Matter In Small Systems," *World Sci. Pub Co Inc*, vol. 1 th., p. 360, 2005.
- [5] C. Guozhong, *Nanostructures & Nanomaterials*. Washington, USA: Imoerial Collge Press, 2004, pp. 1–448.
- [6] B. Arash, Q. Wang, and V. K. Varadan, "Mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6479, Oct. 2014.
- [7] G. Pandey and E. T. Thostenson, "Carbon Nanotube-Based Multifunctional Polymer Nanocomposites," *Polym. Rev.*, vol. 52, no. 3, pp. 355–416, Jul. 2012.
- [8] P. Costa, C. Silvia, J. C. Viana, and S. Lanceros Mendez, "Extruded thermoplastic elastomers styrene–butadiene–styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications," *Compos. Part B Eng.*, vol. 57, pp. 242–249, Feb. 2014.
- [9] G.-M. Kim, G. H. Michler, and P. Pötschke, "Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 18, pp. 7346–7351, Aug. 2005.
- [10] C. de las Casas and W. Li, "A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 74–85, Jun. 2012.
- [11] J. Lu, B. Kumar, M. Castro, and J.-F. Feller, "Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 140, no. 2, pp. 451–460, Jul. 2009.
- [12] W. D. Callister and J. Wiley, *Materials Science and Engineering - An Introduction*, 7th ed. University of Utah, 2006, pp. 1–975.
- [13] S. Abbasi, P. J. Carreau, and A. Derdouri, "Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites : Rheology , conductivity and mechanical properties," *Polymer (Guildf)*., vol. 51, no. 4, pp. 922–935, 2010.

- [14] S. Geng, P. Wang, and T. Ding, "Impedance characteristics and electrical modelling of multi-walled carbon nanotube/silicone rubber composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 36–40, Dec. 2011.
- [15] R. Socher, B. Krause, M. T. Müller, R. Boldt, and P. Pötschke, "The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 2, pp. 495–504, Jan. 2012.
- [16] P. Jindal, M. Goyal, and N. Kumar, "Mechanical characterization of multiwalled carbon nanotubes-polycarbonate composites," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 864–868, Feb. 2014.
- [17] T. Villmow, S. Pegel, P. Po, and U. Wagenknecht, "SCIENCE AND Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes," vol. 68, pp. 777–789, 2008.
- [18] W. Seok, C. Sung, and H. Ryu, "Electrical and rheological properties of MWCNT / polycarbonate nanocomposites," pp. 1709–1721, 2013.
- [19] Daniel Zanetti de Florio, "Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia – ítria por espectroscopia de impedância," *Inst. Pesqui. energéticas e Nucl.*, vol. Dissertação, no. USP -São Paulo - Brasil, p. 119, 1998.
- [20] D. L. Chinaglia and G. Gozzi, "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino," vol. 4504, no. 2008, 2009.
- [21] M. Polini, R. Asgari, Y. Barlas, T. Pereg-Barnea, and A. H. MacDonald, "Graphene: A pseudochiral Fermi liquid," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 58–62, Jul. 2007.
- [22] G. Miller, John C; Serrato, Ruben; Represas-Cardenas, Jose Miguel; Kundahl, *The Handbook of Nanotechnology - Business, Policy, and Intellectual Property Law*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004, pp. 1–383.
- [23] B. Bharat, *Springer Handbook of Nanotechnology*. Columbus, Ohio: Springer, 2004, p. part A.
- [24] Massimiliano Di Ventra; Stephane Evoy; James R. Heflin, *Introduction to Nanoscale and Technology*. Ottawa, Ontario, Canada, 2004, p. 611.
- [25] A. Zarbin, "QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS," *Depto Química, Univ. Fed. do Paraná*, vol. 30, no. 6, pp. 1469–1479, 2007.
- [26] C. Kingston, R. Zepp, A. Andraday, D. Boverhof, R. Fehir, D. Hawkins, J. Roberts, P. Sayre, B. Shelton, Y. Sultan, V. Vejins, and W. Wohlleben, "Release characteristics of selected carbon nanotube polymer composites," *Carbon N. Y.*, vol. 68, pp. 33–57, Mar. 2014.
- [27] A. Fontes, "Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono," *Universidade Federal Fluminense Instituto de Ciências Exatas (ICEx)*, vol. 1. Rio de Janeiro, pp. 1–28, 2011.
- [28] F. W. R, *Nanotechnology and Nanoelectronics - Materials, Devices, Measurement Techniques*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, p. 269.

- [29] “Propriedades eletrônicas de acordo com a estrutura do nanotubos - Fonte da imagem: <http://lostx.blogspot.com.br/2005/06/lei-de-moore-at-quando-viii-final.html>.” .
- [30] P. H. Maheshwari, R. Singh, and R. B. Mathur, “Effect of heat treatment on the structure and stability of multiwalled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition technique,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 1, pp. 412–416, May 2012.
- [31] R. Poręba, M. Špírková, J. Pavličević, J. Budinski-Simendić, K. Mészáros Szécsényi, and B. Holló, “Aliphatic polycarbonate-based polyurethane nanostructured materials. The influence of the composition on thermal stability and degradation,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 496–501, Mar. 2014.
- [32] N. S. D.-1º Ten MELO, “Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama,” *Inst. Mil. Eng.*, vol. 1, pp. 34–38, 2004.
- [33] G. Montaudo, S. Carroccio, and C. Puglisi, “Thermal and themoxidative degradation processes in poly(bisphenol a carbonate),” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, no. 2, pp. 229–247, Sep. 2002.
- [34] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, and P. Pötschke, “Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 134, no. 2, pp. 787–795, Sep. 2008.
- [35] P. H. da S. L. Coelho, M. S. Marchesin, A. R. Morales, and J. R. Bartoli, “Electrical percolation, morphological and dispersion properties of MWCNT/PMMA nanocomposites,” *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 127–132, Aug. 2014.
- [36] J. Hilding, E. a. Grulke, Z. George Zhang, and F. Lockwood, “Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids,” *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–41, Jan. 2003.
- [37] T. Chatterjee, A. T. Lorenzo, and R. Krishnamoorti, “Poly(ethylene oxide) crystallization in single walled carbon nanotube based nanocomposites: Kinetics and structural consequences,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 21, pp. 4938–4946, Sep. 2011.
- [38] Air Products and Chemicals Inc., “Surfynol 420, 440, 465 and 485 Series Surfactants,” *Commer. Datasheet*, vol. 1, p. 6, 2013.
- [39] S. Yasin and P. F. Luckham, “Investigating the effectiveness of PEO/PPO based copolymers as dispersing agents for graphitic carbon black aqueous dispersions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 404, pp. 25–35, Jun. 2012.
- [40] M. R. D. e M. J. J. I. Marco Antonio Utrera Martines, “O EFEITO DO ULTRA-SOM EM REAÇÕES QUÍMICAS,” *Inst. Química - Univ. Estadual Paul. - UNESP*, vol. 23, no. 2, pp. 251–256, 1999.
- [41] P. – 2007 Garbelotto, “Solventes Industriais – Seleção, Formulação e Aplicação -Rhodia.” Egdard Blucher., São Paulo, p. 420, 2007.
- [42] Q. Rao, Z. Sun, O. Stephansson, C. Li, and B. Stillborg, “Shear fracture (Mode II) of brittle rock,” *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, vol. 40, no. 3, pp. 355–375, Apr. 2003.

- [43] B. Hornbostel and P. Po, "Mechanical properties of triple composites of polycarbonate , single-walled carbon nanotubes and carbon fibres," vol. 40, pp. 2434–2439, 2008.