DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

"NANOCOMPÓSITOS ELASTOMÉRICOS BASEADOS EM MWCNTs: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, E APLICAÇÕES"

Aluno: Lucas Gomes Pedroni

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Nogueira

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

Campinas – SP

Fevereiro de 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

P343n	Pedroni, Lucas Gomes. Nanocompósitos elastoméricos baseados em MWCNTs: preparação, caracterização, e aplicações / Lucas Gomes Pedroni. – Campinas, SP: [s.n], 2009.
	Orientadora: Ana Flávia Nogueira. Co-orientadora: Maria Isabel Felisberti.
	Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Nanocompósitos. 3. Elastômeros termoplásticos. Nogueira, Ana Flávia. II. Felisberti, Maria Isabel. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: Elastomeric nanocomposites based on MWCNTs: preparation, characterization, and applications

Palavras-chaves em inglês: Multiwalled carbon nanotubes, Nanocomposites, Thermoplastic elastomers

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Ana Flávia Nogueira (orientadora), Raquel Santos Mauler (IQ-UFRGS), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 27/02/2009

"A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender." Albino Teixeira

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original." Albert Einstein

"O estudo em geral, a busca da verdade e da beleza são domínios em que nos é consentido ficar crianças toda a vida." Albert Einstein

> Ao meu vô Neno (in memorian) e minha avó Nenê, Pelo carinho e incentivo a seguir meus sonhos sempre...

Aos meus pais, Batista e Cidinha, Pelo amor, pela educação, e pelos valores que vocês me ensinaram. Jamais teria chegado onde estou sem vocês...

E aos meus irmãos, Mateus e Vinícius, Pela amizade infinita e por sempre acreditarem que esse irmão mais velho é capaz de superar os obstáculos da vida, não importando o quão grande eles sejam...

Enfim, à minha família, pois vocês são minha força, meu abrigo nos momentos difíceis, e minha coragem para me lançar em vôos cada vez maiores. Vocês são a minha vida.

Agradecimentos

À Ana, por sempre me estimular a desenvolver minhas capacidades e dar o meu melhor, pelos conselhos (que às vezes eram "puxões de orelha"), e pela paciência;

À Bel, não só pelas discussões, mas por todas as conversas, pelos conselhos, por tudo que eu pude aprender com você, pela grande contribuição no meu amadurecimento profissional e pessoal;

À Profa. Mirabel Cerqueira Rezende e sua equipe, especialmente o Rafael e o Adriano, pelas medidas de Refletividade e pelas discussões;

Ao pessoal do laboratório (LNES e LPCR), pela ajuda, convívio, e momentos de descontração; especialmente, ao Agnaldo e à Dani, pela ajuda com os testes de células solares, e à Bárbara, Jilian, e Joyce, pela grande amizade;

À Fabiana (TGA), Diva (DMA), e Daniel (SEM), por sempre quebrarem os meus galhos e encaixarem aquela amostra urgente;

Aos amigos que são família por opção: Gustavo, Eraldo, Bruno e Grazi; Xicão (Francisco), Pata (Luís Inácio), Johnny (Vinícius), Gaúcho (Alexandre) e família, Ceará (Lucas), Miau (Tiago) e família, Ariel, Marcão e família;

À família Turismão: Jú Pfister e Steve, Abano (Gabriel), Absurdo (Juliano), Mariana, Aline Juliana, Flávia, Letícia, Lininha (Aline) e Kazão (Diego), Jú Maria, Érica, Fábio, Maurício, Amanda, Rosângela;

Aos grandes amigos da Unicamp: Alcobía (Daniel), Alex, Thiago Bauru, Aninha, Mayra, Kioshi, Helton, Gabriel, Elisângela, Deleon, Michele, Ariane, Letícia;

Aos estagiários que passaram pelo laboratório e auxiliaram no trabalho;

À todos que me apoioram;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica:

Bacharel em Química Tecnológica, IQ – UNICAMP, Campinas/SP, 2008. Bacharel em Química, IQ – UNICAMP, Campinas/SP, 2006. Técnico em Turismo, Colégio Politécnico de Sorocaba – FUA, Sorocaba/SP, 2002. Técnico em Informática, ETE "Fernando Prestes" – CEETEPS, Sorocaba/SP, 2002.

Publicações:

Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Felisberti, M. I.; Nogueira, A. F.; *"Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block copolymers"*, Journal of Applied Polymer Science – NO PRELO.

Pastore, H. O.; Martins, G. A. V.; Strauss, M.; **Pedroni, L. G.**; Superti, G. B.; de Oliveira, E. C.; Gatti, G.; Marchese, L.; *"The CAL Family of Molecular Sieves: Silicoaluminophosphates Prepared from a Layared Aluminophosphate"*, Microporous and Mesoporous Materials, 107 (2008), 81-89.

Premiações:

Prêmio Lavoisier de melhor aluno do Curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química da Unicamp, no período de 2003 a 2006, conferido pelo Conselho Regional de Química da IV Região (CRQ IV) em 20 de janeiro de 2007.

Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Nogueira, A. F.; *"Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos de MWCNT / Kraton-D[®]"*, eleito um dos melhores painéis apresentados na Seção de QUÍMICA DE MATERIAIS, realizada durante a 29^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP – Brasil, 19 a 22 de maio de 2006.

Participações em Reuniões Científicas:

Pedroni, L. G.; Felisberti, M. I.; Nogueira, A. F.; *"Study of properties of styrene-butadiene-styrene block copolymer and MWCNT composites prepared by extrusion processing"*, VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – VII SBPMat, Guarujá/SP – Brasil, 28 de setembro a 02 de outubro de 2008 (resumo e apresentação oral - inglês).

Pedroni, L. G.; Felisberti, M. I.; Nogueira, A. F.; *"Conducting composites based on multi-wall carbon nanotubes and polystyrene-polybutadiene-polystyrene block copolymers",* Eighth International Conference on the Science and Application of Nanotubes - NT07, Ouro Preto/MG – Brasil, 24 a 29 de junho de 2007 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Nogueira, A. F.; *"Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos de MWCNT / Kraton-D[®]"*, 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP – Brasil, 19 a 22 de maio de 2006 (resumo e painel). **Pedroni, L. G.**; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; De Paoli, M.-A.; Nogueira, A. F.; *"Conducting nanocomposites based on multi-wall carbon nanotubes and SBS block copolymer"*, World Polymer Congress Macro 2006, Rio de Janeiro/RJ – Brasil, 16 a 21 de julho de 2006 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Nogueira, A. F.; *"Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos de MWCNT / Kraton-D[®]"*, XIV Congresso Interno de Iniciação Científica, Campinas (UNICAMP)/SP – Brasil, de 25 a 29 de setembro de 2006 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Soto-Oviedo, M. A.; Rosolen, J. M.; Nogueira, A. F.; *"Nanocompósitos condutores de MWCNT e um copolímero em bloco SBS – Kraton-D"*, 2º Workshop de Nanotecnologia Aero-espacial, São José dos Campos/SP – Brasil, 16 e 17 de outubro de 2006 (resumo e apresentação oral).

Amaral, F. A.; La Salvia, N.; Nogueira, A. F.; Soto-Oviedo, M. A.; **Pedroni, L. G.**; Neves, S.; Polo Fonseca, C.; *"Caracterização estrutural e eletroquímica de compósitos de nanotubo de carbono e P(EPI-co-EO)"*, V Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, Florianópolis/SC – Brasil, de 8 a 12 de outubro de 2006 (Trabalho Completo).

Pedroni, L. G.; Pastore, H. O.; Marchese, L.; *"Estudo da influência da quantidade de água e da hidratação do AIPO-kanemita precursor de SAPO-35",* 3º Congresso de Catálise do Mercosul e 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu/MS – Brasil, 2005. (Trabalho Completo)

Pedroni, L. G.; Martins, G. A. V.; Pastore, H. O.; Marchese, L.; *"Síntese de SAPO-35 e SAPO-44 a partir de um aluminossilicato precursor lamelar"*, VI Encontro Regional de Catálise - Regional 3 - Sociedade Brasileira de Catálise, Americana/SP – Brasil, 2004 (Trabalho Completo e painel).

Pedroni, L. G.; Pastore, H. O.; Marchese, L.; *"Estudo da Influência da Quantidade de Água na Síntese de SAPO-35 a Partir de ALPO-kanemita"*, 28^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG – Brasil, 2005 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Pastore, H. O.; *"Transformação em Estado Sólido: SAPO-35"*, XIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, Campinas/SP – Brasil, 2005 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Albuquerque, A.; Pastore, H. O.; Marchese, L.; "Síntese no Estado Sólido das *Peneiras Moleculares SAPO-34 e SAPO-35*", XXVI Congreso Latinoamericano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador/BA – Brasil, 2004 (resumo e painel).

Pedroni, L. G.; Martins, G. A. V.; Pastore, H. O.; Marchese, L.; *"Synthesis of SAPO-35 and SAPO-44 Molecular Sieves using a layered aluminophosphate as precursor",* XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos/SP – Brasil, 2004 (resumo e painel).

RESUMO

Título: "Nanocompósitos elastoméricos baseados em MWCNTs: preparação, caracterização, e aplicações".

Autor: Lucas Gomes Pedroni

Orientadora: Ana Flávia Nogueira

Co-orientadora: Maria Isabel Felisberti

Palavras-chave: nanotubos de carbono de paredes múltiplas, nanocompósitos, elastômeros termoplásticos.

Nanocompósitos poliméricos baseados em nanotubos de carbono possuem um dos mais elevados potenciais tecnológicos devido à possibilidade de produção de materiais com destacadas propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica em baixos teores (baixos limites de percolação), e boa processabilidade. São sistemas versáteis que podem apresentar propriedades excepcionais, as quais podem ser controladas pela alteração na proporção de seus componentes, permitindo que sejam moldados para atender à aplicação exigida.

Nesse trabalho, nanocompósitos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) e um elastômero comercial (Kraton-D[®]), que é um copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), foram preparados por extrusão e pela técnica de evaporação de solvente (*casting*). As propriedades térmicas, mecânicas, e elétricas desses materiais foram comparadas. A caracterização foi realizada através de medidas de condutividade elétrica (método de Coleman), microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão (caracterização morfológica), termogravimetria (determinação do teor de cargas e estabilidade térmica), ensaios de tração e análise dinâmico-mecânica (propriedades mecânicas). Além disso, o potencial de aplicação dos compósitos em células solares de TiO₂/corante (DSSC) e como materiais absorvedores de radiação (MAR) foi avaliado.

Os resultados evidenciaram uma forte influência da metodologia de preparo nas propriedades finais dos compósitos, a qual é creditada a mudanças de morfologia do sistema em função das condições de preparação utilizadas. As amostras preparadas por *casting* apresentaram condutividades elétricas mais elevadas, enquanto as propriedades mecânicas foram superiores para os filmes extrudados, e ambas tiveram melhoria da estabilidade térmica. Os compósitos se mostraram promissores quanto ao uso em DSSC e como MAR, mas muitos estudos ainda são necessários para aprimorar sua eficiência nesses campos.

ABSTRACT

Title: "Elastomeric nanocomposites based on MWCNTs: preparation, characterization, and applications".

Author: Lucas Gomes Pedroni

Supervisor: Ana Flávia Nogueira

Co-supervisor: Maria Isabel Felisberti

Keywords: Multiwalled carbon nanotubes, nanocomposites, thermoplastic elastomers.

Polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes (CNTs) have one of the highest technological potential due to the possibility of produce materials with improved mechanical properties, high electrical conductivity at low loadings (low percolation threshold), and good processability. These systems are versatile, may present astonishing properties, and are allowed to control them by changing the proportion of their components, being able to tailor these materials to suit a desired application.

In this work, nanocomposites of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) and a commercial elastomer (Kraton-D[®]), which is a block copolymer of styrenebutadiene-styrene (SBS), were prepared by extrusion and by casting. The thermal, mechanical, and electrical properties presented by these materials were compared. The characterization was performed by measurement of the electrical conductivity (Coleman's method), scanning and transmission electron microscopy (for morphologic characterization), thermogravimetry (for thermal stability and determination of the loading of filler), stress-strain tests and dynamic mechanical analysis (for the mechanical properties). Furthermore, the potential of application of the extruded composites in dye-sensitized solar cells (DSSC) and as radiation absorbing materials (RAM) was tested.

The results showed a strong influence of the methodology of preparation upon the final properties of composites, which was attributed to changes in the morphology of the system with conditions used to prepare the samples. Composites made by casting showed a higher electrical conductivity than the extruded ones, although the latter presented better mechanical properties than the former ones. Despite the requirement of further studies to improve their efficiency in DSSC and as RAM, the composites were promising for these applications.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	XVII
LISTA DE FIGURAS	XVIII
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	3
1.2. NANOTUBOS DE CARBONO	4
1.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	8
1.4. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS	14
1.5. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	17
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	19
2.1. MATERIAIS	21
2.2. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DO ELASTÔMERO	26
2.3. METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	29
2.3.1. Preparação dos nanocompósitos por extrusão	29
2.3.2. Preparação dos nanocompósitos por casting	30
2.4. CARACTERIZAÇÃO	30
2.4.1. Caracterização dos materiais de partida	30
2.4.2. Medidas de condutividade	31
2.4.3. Caracterização morfológica	32
2.4.4. Análises térmicas	32
2.4.5. Análise dinâmico-mecânica	33
2.4.6. Ensaios de tração	
CAPÍTULO 3 - CASTING VS. EXTRUSÃO: RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO	37
3.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARGA	39
3.3. CASTING vs. EXTRUSÃO: CONFRONTANDO PROPRIEDADES	43
3.3.1. Caracterização morfológica	43
3.3.2. Condutividade elétrica	49
3.3.3. Propriedades Mecânicas	54
3.3.4. Estabilidade Térmica	61
3.4. CONCLUSÕES	66
CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES	69

Nanocompósitos elastoméricos baseados em MWCNTs: preparação, caracterização, e aplicações

4.1. CÉLULAS SOLARES	71	
4.1.1. Introdução	71	
4.1.2. Parte Experimental		
4.1.3. Resultados e Discussão	74	
4.1.4. Conclusões		
4.2. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO	80	
4.2.1. Introdução	80	
4.2.2. Medidas de refletividade	81	
4.2.3. Resultados e Discussão	82	
4.2.4. CONCLUSÕES	83	
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS	85	
5.1. Considerações Finais	87	
REFERÊNCIAS		

Lista de Tabelas

Tabela 3-1: Valores de teor de MWCNTs determinados por termogravimetria
Tabela 3-2: Valores médios do módulo de armazenamento (E') e das temperaturas de transição
vítrea (T_g) dos blocos de polibutadieno (PB) e de poliestireno (PS) em função do teor de MWCNT
para os compósitos obtidos por <i>casting</i> 55
Tabela 3-3: Valores médios do módulo de armazenamento (E') e das temperaturas de transição
vítrea (T_g) dos blocos de polibutadieno (PB) e de poliestireno (PS) em função do teor de MWCNT
para os compósitos obtidos por extrusão 59
Tabela 4-1: Valores de corrente de J_{sc} , V_{oc} , FF e de η obtidos das curvas J-V dos dispositivos
montados com CE de SBS/MWCNT e de Pt depositada sobre vidro condutor, sob irradiação de 100
mW cm ⁻²

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Geometrias apresentadas pelos nanotubos de parede única perfeitos
Figura 2.1 – Microscopias eletrônicas de varredura (a,b), de varredura por emissão de campo (c,d), e de transmissão de alta resolução (e,f) dos MWCNTs fornecidos pela CNT Co. Ltd
Figura 2.2 – Microscopias eletrônicas de varredura do negro de fumo Vulcan [®] XC72, Cabot 23
Figura 2.3 – Estrutura química do copolímero em bloco SBS onde n indica as unidades de estireno e m indica as unidades de butadieno
Figura 2.4 – Espectro de ¹ H-RMN do copolímero em bloco SBS24
Figura 2.5 – Espectro FT-IR do Polyvell DP 390025
Figura 2.6 – Espectro de ¹ H-RMN do Polyvell DP 390026
Figura 2.7 – Esquema do misturador interno Haake Rheomix 600
Figura 2.8 – Rampa de velocidades de rotação empregada para a determinação das condições de processamento do elastômero SBS
Figura 2.9 – (a) Foto da mini-extrusora CSI MAX Mixing Extruder CS-194 utilizada para a preparação dos compósitos em estudo; (b) rotor com aquecimento por meio de resistência interna; (c-f) canhão da mini-extrusora fotografado de vários ângulos
Figura 2.10 - Fotos do processamento dos compósitos elastoméricos baseados em MWCNTs efetuados na mini-extrusora
Figura 2.11 – Fotos do sistema de medida de condutividade elétrica empregado para a caracterização dos compósitos, e representação do circuito elétrico utilizado para as medidas. A resistência no circuito elétrico representa a amostra
Figura 2.12 – Diagrama do programa de análise (a variação de temperatura e atmosfera em função do tempo de análise) elaborado para a determinação do teor de cargas nos compósitos extrudados
Figura 3.1 - Torque e temperatura do fundido em função do tempo de processamento para o elastômero SBS, processado a: () 120 °C, () 130 °C, () 140 °C, () 150 °C e () 170 °C38
Figura 3.2 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e oxidante para: (a) MWCNTs; (b) CB; e (c) SBS

Figura 3.6 – Compósitos poliméricos de SBS e MWCNTs obtidos por: (a,b) processamento termomecânico realizado na mini-extrusora; (c) *casting.* 44

Figura 3.17 – Ensaios mecânicos de tração (tensão vs. deformação) dos compósitos extrudados.60
Figura 3.18 – Módulos à deformação de 100%, 200% e 300% obtidos nos ensaios de tração dos compósitos extrudados
Figura 3.19 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de MWCNTs obtidos por extrusão
Figura 3.20 – Rampa de aquecimento (temperatura versus tempo) das análises termogravimétricas dos compósitos de MWCNTs preparados por extrusão
Figura 3.21 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de CB obtidos por extrusão
Figura 3.22 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de MWCNTs obtidos por <i>casting</i> com 1% em massa de dispersante
Figura 4.1 – Esquema de uma célula fotoeletroquímica de TiO ₂ /corante nanocristalino utilizando eletrólito líquido
Figura 4.2 – Imagem frontal de uma célula solar sensibilizada por corante não selada
Figura 4.3 – Banco óptico utilizado nas medidas de curvas J-V. Da esquerda para a direita: fonte de luz (lâmpada de Xe Oriel), filtro de água, filtros de densidade neutra, lente convergente e filtro AM1.5
Figura 4.4 – Representação ilustrativa de uma curva I-V típica
Figura 4.5 – Curvas de J-V obtidas para os dispositivos montados com CE de SBS/MWCNT e de Pt depositada sobre vidro condutor, sob irradiação de 100 mW cm ⁻²
Figura 4.6 – Curvas de refletividade na faixa de 8–12 GHz obtidas para os compósitos de SBS e MWCNTs por extrusão

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

"Civilization as we know it today is wholly dependent upon rubber. It is a material of myriad uses, totally unlike anything the world had previously known. It enters in a thousand ways into the fabric of our daily lives. It is indispensable in transportation, in communication, in furnishing us with light and power, in cushioning our bodies and protecting our senses from the jars and jolts, the noise and tumult of modern life. Foe of corrosion, abrasion and vibration it aids industry in avoiding the payment of hundreds of millions of dollars which these looters annually attempt to exact. Even in helping us to spend our leisure, rubber is essential, for there are few action games in which a rubber ball has no part. It is a servant that follows us, literally, from the cradle to the grave. We are ushered into the world by the rubber-covered hands of a doctor in surroundings made sterile and quiet by this ubiquitours substance, and we make our exit in a rubber-gasketed coffin hauled by a rubber-tired hearse."

> Ralph Wolf, químico e autor, em um artigo da edição de outubro 1964 de "Rubber World."

1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

"A necessidade é a mãe da invenção". Platão

Através da História, o avanço do conhecimento humano sempre se deu em resposta às grandes mudanças sociais. A criação de novas doutrinas e o desenvolvimento científico e tecnológico, entre tantos outros exemplos que podem ser citados, todos ocorreram devido à incansável busca por conhecimento e de forma a satisfazer às infindáveis necessidades da humanidade.

Nas últimas décadas, entretanto, o fluxo de informações e a velocidade nas comunicações se tornaram vertiginosos e continuamente crescentes. Com isso, grandes mudanças sociais passaram a ocorrer em intervalos de tempo relativamente curtos. Essas constantes mudanças criaram uma enorme demanda por novas tecnologias, novos materiais e métodos de processamento, além da melhoria das propriedades dos materiais já conhecidos e a exploração de suas aplicações em áreas diferenciadas. No desenvolvimento de materiais, destacam-se as pesquisas por propriedades tais como mecânicas, eletrônicas, processabilidade, baixo custo, entre outras.

Assim, para atender a todas essas necessidades, o controle da ciência sobre a produção desses materiais teve de evoluir para escalas progressivamente menores, atingindo-se o nível quase atômico, o nanométrico. O desenvolvimento da nanotecnologia se deu pela necessidade de se alcançar esse controle e só foi possível devido ao desenvolvimento de novas técnicas de síntese e caracterização [1].

A grande motivação para o desenvolvimento de materiais e dispositivos nanométricos não reside apenas no benefício direto da redução de tamanho, mas também no fato de que novas e incomuns propriedades físicas e químicas, as quais não estão presentes em seus análogos micro ou macroscópicos, podem ser observadas. A alteração das propriedades de um material quando esse atinge a escala nanométrica se deve aos efeitos de confinamento quântico e de superfície [2-4], que se tornam muito importantes pelo grande aumento da área superficial em relação ao volume.

Dentre os materiais recentemente descobertos e desenvolvidos dentro da nanotecnologia, os nanotubos de carbono, uma das mais novas formas alotrópicas do carbono, têm atraído a atenção de muitos pesquisadores ao redor do globo devido às suas propriedades únicas e vasta aplicação. A combinação de suas singulares características faz com esses materiais sejam considerados peças chave para a revolução prometida pela nanotecnologia nos mais diversos campos, como eletrônica, óptica, materiais, e mesmo na área médica. As propriedades desses incríveis materiais são discutidas a seguir.

1.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Embora os nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*, CNTs) sejam encontrados na literatura desde 1952 [5], foi somente após os estudos realizados por lijima [6] em 1991, que elucidaram sua estrutura, é que esses materiais ganharam notoriedade no meio científico, causando grande euforia em diversos meios acadêmicos e mudanças na ciência do carbono [7].

Os CNTs são materiais constituídos por arranjos hexagonais de carbono que formam pequenos cilindros, e podem ser descritos como folhas de grafeno enroladas sobre si mesmas de modo que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal [8,9], podendo formar tanto nanotubos de parede única (*Single-Wall Carbon Nanotube* - SWCNT), quanto os de paredes múltiplas (*Multiwalled Carbon Nanotube* – MWCNT). O vetor que define a posição relativa desses dois sítios, chamado de *vetor quiral* **Ch**, é definido por dois números inteiros (*n* e *m*) e pelos vetores unitários da rede hexagonal $a_1 e a_2$. A maioria das propriedades de um nanotubo pode ser descritas pelo seu diâmetro e ângulo quiral ou helicidade ϕ , os quais, em conjunto, resultam nos chamados índices de Hamada (n,m) [8,9,10].

Dependendo dos valores relativos dos índices de Hamada, os CNTs podem se apresentar em três geometrias diferentes: *armchair* (n = m), *zig-zag* (n, m = 0)

ou *quiral* ($n \neq m \neq 0$), Figura 1.1. Os valores de n e m determinam ainda algumas propriedades eletrônicas, como o caráter metálico ou semicondutor, sendo que o CNT será metálico se (2m+n)/3 for um múltiplo de 3 [8]. Do contrário, será semicondutor. Assim, observa-se que, enquanto todo CNT *armchair* apresenta caráter metálico, os CNTs *zig-zag* só o serão se o valor de n for um múltiplo de 3.

Devido ao confinamento quântico, os elétrons nos CNTs só podem se propagar ao longo do eixo [2,8,9,11,12], fazendo com que o transporte eletrônico ocorra balisticamente (sem dissipação de calor) em CNTs metálicos, mesmo através de grandes distâncias [12]. Tal comportamento permite que valores elevados de corrente possam ser transportados [9,12,13]. De fato, estes materiais podem carregar densidades de corrente maiores do que qualquer metal, c.a. de $10^9 - 10^{10}$ A cm⁻² (mais de mil vezes a do cobre), antes de sofrer auto-eletrólise [9,12]. As propriedades eletrônicas observadas em MWCNTs perfeitos são muito similares às exibidas pelos SWCNTs devido ao fraco acoplamento entre os tubos [11].



Figura 1.1 – Geometrias apresentadas pelos nanotubos de parede única perfeitos.

Os CNTs possuem propriedades mecânicas, e condutividades térmica e elétrica excepcionalmente elevadas, bem como destacadas propriedades ópticas e magnéticas [2,8,11,13,14-19]. A densidade dos SWCNTs está entre 1,33 – 1,40 g cm⁻³, metade da densidade do alumínio; apresentam módulo elástico de aproximadamente 1 TPa, comparável ao do diamante, e tensão de ruptura de aproximadamente 2 GPa, maior do que a do aço reforçado. Estima-se que SWCNTs apresentem condutividade térmica de cerca de 6000 W m⁻¹ K⁻¹, quase duas vezes a do diamante [8,11,20]. Já os MWCNTs possuem densidade de cerca de 1,8 g cm⁻³, módulo de elasticidade entre ~0.3 – 1 TPa, tensão na ruptura de 10 - 60 TPa [21,22] e condutividades térmica e elétrica de 3000 W m⁻¹ K⁻¹ e 1,85 x 10³ S cm⁻¹, respectivamente [21-23]. Estas propriedades únicas fizeram os CNTs atrativos para aplicações em muitos campos da ciência e da tecnologia, como na confecção de transistores, sensores, células fotovoltaicas, compósitos poliméricos e sistemas biológicos [24-31].

Os CNTs podem ser produzidos por meio de diversas técnicas, como descarga de arco, ablação a laser, deposição de vapor químico (*Chemical Vapour Deposition* – CVD), eletrólise e mesmo utilizando luz solar focalizada [2,32]. Contudo, as técnicas mais amplamente estudadas e aplicadas são descarga de arco, ablação a laser, e CVD, as quais vêm sendo constantemente aperfeiçoadas para a obtenção de processos com elevado rendimento, poucas impurezas, permitindo assim sua produção em larga escala. Cabe ressaltar que os processos de purificação disponíveis ainda são muito dispendiosos, encarecendo o produto final. Além disso, apresentam vários inconvenientes, como baixíssimos rendimentos e diminuição do comprimento e destruição dos nanotubos [33]. Apesar dos avanços na produção de SWCNTs, os MWCNTs são obtidos mais facilmente, com maior controle de pureza e menor custo [34]. De fato, a Bayer MaterialScience já possui uma planta com capacidade anual de 60 toneladas de MWCNTs na Alemanha, comercializando-os a US\$150/kg para aplicações semi-industriais [35].

Cada método produz CNTs com diferentes características e propriedades, o que deve ser levado em consideração para a aplicação almejada. O CVD é com certeza o mais promissor e mais indicado método para a produção em larga escala de MWCNTs, em termos de quantidade, pureza, controle e uniformidade de propriedades [2,32,34]. Esse método permite a obtenção de conjuntos de CNTs com bom alinhamento e alta densidade de tubos (as chamadas "florestas" de CNTs), controle posicional na escala nanométrica, além do controle de diâmetro, número de camadas, e da taxa de crescimento [2,32,34]. Além disso, essa meto-dologia possibilita o emprego de temperaturas relativamente baixas (quando com-

6

parado aos métodos de arco e laser) para a síntese dos CNTs, reduzindo os custos energéticos e facilitando o controle do sistema [2,22,32,34].

Entretanto, os materiais produzidos por CVD apresentam a desvantagem de possuírem muitos defeitos em sua estrutura devido às temperaturas utilizadas, resultando em CNTs com propriedades inferiores às dos obtidos por descarga de arco [2,22,34].

Dessa forma, apesar dos avanços das técnicas de CVD, o método de arco continua a ser o que produz os CNTs de melhor qualidade. Em contrapartida, é uma síntese de menor rendimento e que gera muitas impurezas, sendo necessário empregar protocolos de purificação. Contudo, a purificação pode introduzir defeitos nos CNTs, alterando suas propriedades [33,34].

Devido às únicas e destacadas propriedades, diversas aplicações são propostas, como dispositivos eletrônicos finos, dispositivos de heterojunção, emissores de elétrons, bem como a confecção de estruturas mais leves, menores e de mais alto desempenho para a indústria aeroespacial, entre outras aplicações [24-31,36-38].

A elevada razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro) apresentada pelos CNTs os torna ideais para a produção de materiais emissores de campo (FE), os quais podem ser utilizados como fontes de elétrons em microscópios eletrônicos de varredura e transmissão, em displays, e como cátodos emissores de campo em amplificadores de microondas de alta potência [2,8,11,13].

Os CNTs também apresentam grande potencial de aplicação na eletroquímica e na eletrônica, devido à elevada área superficial e baixa resistividade [13]. Os nanotubos podem ser usados como materiais para a construção de supercapacitores, baterias de íons Li⁺, transistores de efeito de campo e interruptores ópticos [2,8,13].

Embora apresentem elevado potencial, a utilização tecnológica dos CNTs ainda é bastante limitada. Apesar dos grandes avanços alcançados nessa área da ciência e da tecnologia desde sua descoberta, não se conseguiu ainda entender o mecanismo de formação dos CNTs. Ainda não se consegue controlar fatores como a quiralidade (e, dessa forma, se o tubo é metálico ou semicondutor e outras

7

propriedades eletrônicas) e, embora existam métodos de síntese em que o produto obtido possua pureza elevada, os processos de purificação ainda são muito dispendiosos e de baixíssimo rendimento [33].

Além das dificuldades quanto à produção, a manipulação dos CNTs ainda representa um desafio aos cientistas. Isso devido ao fato dos CNTs não serem solúveis em solventes orgânicos e formarem aglomerados (formando feixes agrupados) de difícil dispersão por causa das elevadas densidades de interações por forças de van der Waals, que os mantêm unidos. Isso impede que suas impressionantes propriedades sejam aproveitadas completamente e faz com que as propriedades dos materiais obtidos sejam muito inferiores às previstas [39]. Contudo, muitos avanços têm sido obtidos nesse aspecto através de métodos de dispersão e de funcionalização dos nanotubos.

CNTs contam com uma grande variedade de modificações possíveis, que vão desde a inserção de outros elementos em sua estrutura (Boro ou Nitrogênio), até a simples adsorção de moléculas em sua superfície, como polímeros condutores, surfactantes, ftalocianinas, pireno e derivados, passando pela funcionalização de suas pontas e/ou paredes por diversas rotas químicas, as quais possibilitam a inserção de um grande e diverso grupo de estruturas/grupos funcionais [40].

Recentemente, há um grande interesse científico e tecnológico no desenvolvimento de compósitos de CNT e matriz polimérica devido à combinação única de propriedades que esses materiais apresentam, as quais serão discutidas a seguir.

1.3. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósitos são sistemas heterogêneos nos quais pelo menos dois compostos são misturados de forma que as propriedades do material obtido sejam melhores do que a mera combinação das propriedades de seus constituintes. Por serem materiais multicomponentes, suas propriedades estão intimamente ligadas às quantidades relativas, às interações químicas e físicas e às propriedades de seus constituintes [41,42]. Dessa forma, há, em tais sistemas, a possibilidade de controle e modelagem de suas propriedades para que se ajustem às aplicações requeridas [41-48]. Por esse motivo, o uso de materiais multicomponentes em diversas áreas tem aumentado continuamente. Nesses sistemas multicomponentes, um deles atua como a matriz, na qual os outros compostos estão dispersos [41,42,48].

Quando a(s) fase(s) dispersa(s) possui(em) ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, o material obtido recebe a denominação de **nano***compósito*. É importante destacar que o emprego de partículas nanométricas possibilita, por exemplo, que as propriedades desejadas sejam obtidas com quantidades de material inferiores se comparado ao uso de partículas micrométricas (cargas convencionais) [3,20,47]. Essa característica é bastante desejada na produção de compósitos de alto desempenho, pois a adição de quantidades elevadas de cargas altera as propriedades dos polímeros, como sua leveza, propriedades mecânicas e processabilidade. Além disso, a redução na quantidade de cargas necessária reduz o preço de produção do material. O uso de partículas nanométricas possibilita também a obtenção de materiais transparentes (devido às dimensões das cargas, os compósitos micrométricos são opacos, pois as partículas espalham a luz visível), entre outras [27,49].

Sendo assim, pode-se vislumbrar o grande potencial ostentado pelos compósitos poliméricos, devido tanto à variedade de cargas que podem ser utilizadas na modificação de suas propriedades, quanto ao número de matrizes disponíveis. Dentre os diversos tipos de cargas empregadas na formulação de compósitos que vêm sendo estudados, podem-se citar argilominerais (visando diminuição da permeabilidade a gases e inflamabilidade, com aplicação destacada em embalagens de alimentos); fibras vegetais e esferas ocas de sílica (visando melhoria das propriedades mecânicas); fibras de carbono, negro de fumo condutor e nanotubos de carbono (visando modificação das propriedades mecânicas, térmicas e condutividade elétrica) [50,51].

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono (CNTs), uma vez que esses sistemas são capazes de unir as propriedades das matrizes poliméricas (versatilidade, processabilidade, propriedades mecânicas) com as excepcionais propriedades dos CNTs (propriedades mecânicas e condutividade térmica e elétrica elevadas). Sua geometria, elevada razão de aspecto, dimensão nanométrica, e morfologia, aliadas às suas singulares propriedades fazem dos CNTs cargas ideais para a obtenção de compósitos poliméricos de alto desempenho e excelentes propriedades mecânicas, elétricas, e térmicas, além de limites de percolação extremamente baixos [13,18,44].

Estudos comparativos sobre o aumento no módulo de elasticidade causada pela inserção de carbeto de silício (SiC), negro de fumo e SWCNTs não purificados em compósitos de silicona realizados pela NASA evidenciaram que, considerando-se uma mesma porcentagem mássica das cargas, aumentos significativamente maiores no valor dessa propriedade foram obtidos pela inserção dos CNTs, em relação aos aumentos causados pelas outras cargas [52].

O limite de percolação é definido como a menor concentração de cargas condutoras necessária para promover a transição do comportamento da matriz polimérica de isolante para condutor [13,44]. Essa transição se dá pela formação de uma "rede de condução" constituída por essas cargas, a qual depende tanto da morfologia da carga dispersa quanto da matriz polimérica. Quanto maior for a razão de aspecto, menor o valor do limite e melhores serão as propriedades do material. Com valores de razão de aspecto tipicamente maiores do que 1000, os CNTs propiciam a obtenção de baixos limites de percolação [13,18,44]. Limites de percolação baixíssimos foram observados em compósitos de CNT/epóxi em comparação ao limite de percolação obtido pela inserção de negro de fumo condutor na mesma matriz [18]. Enquanto os compósitos com negro de fumo apresentaram um limite de percolação de aproximadamente 2% em massa, o sistema com CNT atingiu a percolação com apenas 0,0025% em massa.

Diversos compósitos baseados em nanotubos de carbono e matriz polimérica têm sido desenvolvidos, os quais possuem aplicação como dissipadores de carga estática, blindagem eletromagnética, supercapacitores, baterias, sensores químicos, materiais ópticos, nas indústrias automotiva e aeroespacial, etc. [8,11,13-17,21,23,39,53-57]. A confecção de tais nanocompósitos tem empregado uma grande variedade de polímeros, podendo-se citar poliestireno (PS) [58], polipropileno (PP) [59,60], polietileno (PE) [55], policarbonato [61], polianilina (PANI) [62], nylon-6 [63], poliuretanas [45,64], poliimida [65], poli(metacrilato de metila) (PMMA) [66,67], poli(teraftalato de etileno) (PET) [68], siliconas [53,69].

Compósitos de PE/MWCNT foram preparados por McNally *et. al.* [55] através de mistura mecânica e a alterações na propriedade mecânica e na condutividade elétrica foram avaliadas. A inserção de 10% em massa de MWCNTs possibilitou o aumento da condutividade elétrica em 16 ordens de grandeza (de 10⁻²⁰ a 10⁻⁴ S cm⁻¹), e o limiar de percolação encontrado foi de 7,5% em massa. Contudo, a tensão de ruptura e a elongação máxima decaíram com a adição dos CNTs.

Melhorias nas propriedades mecânicas foram observadas por Qian *et. al.* [58] no estudo em que prepararam compósitos de PS/MWCNT usando o método de *casting*. Segundo os autores, a inserção de 1 % em massa de MWCNTs na matriz polimérica causou um aumento de 36 - 42 % no módulo elástico e de ~25% na tensão na ruptura do material. Outros autores [70-72] que estudaram esse sistema relatam que a inserção de 0,05 a 2,5% em volume de MWCNT na matriz de poliestireno pode dobrar o módulo de elasticidade e causar a transição do comportamento isolante para o condutor.

No estudo de compósitos de siliconas e CNTs, Liu *et. al.* [53] prepararam materiais com CNTs não purificados e avaliaram as alterações na condutividade térmica e na elétrica. Os autores puderam constatar um aumento de 65% na condutividade térmica devido à inserção de 3,8% em massa de CNTs. Essa mesma porcentagem atribuiu ao material uma condutividade de 3,6 S cm⁻¹, um aumento em 13 ordens de grandeza em relação ao polímero puro.

Embora os trabalhos na área de nanocompósitos com CNTs se concentrem basicamente em termoplásticos e termofixos, o uso de elastômeros como matrizes poliméricas na fabricação desses compósitos permite a obtenção de materiais flexíveis com excelentes propriedades mecânicas e elétricas, incluindo elevada condutividade. Ademais, elastômeros condutores podem ser empregados na fabricação de atuadores eletromecânicos, músculos artificiais, sensores de pressão, polímeros com memória de forma (*shape-memory polymers*), etc. [53,56,69,73-77], além da maioria das diversas aplicações supracitadas para os demais compósitos poliméricos.

Contudo, ainda há poucos trabalhos envolvendo nanocompósitos de elastômeros (borrachas) [45,52,53,64,69,73-77]. Em sua maioria, esses trabalhos enfocam a avaliação das propriedades mecânicas e de recuperação de forma após deformação do material (seja por temperatura ou trabalho mecânico) e realização de trabalho mecânico mediante estímulo, como radiação ou aplicação de uma diferença de potencial [45,52,53,64,69,73-77]. Poucos artigos versam sobre a condutividade das amostras e a determinação do limite de percolação [45,64].

Endo *et. al.* utilizaram compósitos de MWCNTs e um fluoroelastômero para produzir *o-rings* para sondas de perfuração/exploração de petróleo a grandes pro-fundidades. Os autores observaram que a inserção dos CNTs permitiu a obtenção de *o-rings* capazes de atuar em condições extremas de temperatura e pressão com melhor desempenho do que os compósitos de cargas convencionais [78].

Apesar do grande potencial e das possíveis propriedades e aplicações mencionadas acima, a preparação de nanocompósitos baseados em CNTs e uma matriz polimérica apresenta parâmetros críticos. Além da escala de produção e o alto custo dos CNTs, a dispersão e adesão destes à matriz polimérica são parâmetros que não podem ser ignorados. De fato, as propriedades e o desempenho dos nanocompósitos são altamente dependentes da qualidade da distribuição da carga (homogeneidade do material), da dispersão dos CNTs e de sua adesão com a matriz [20,21,44]. Sua natureza apolar e a extensa nuvem eletrônica π fazem com que os CNTs estejam submetidos a elevadas densidades de interações por forças de *van der Waals*, causando a agregação dos nanotubos e, conseqüentemente, uma fraca interação com a matriz polimérica.

Nesse sentido, muitos estudos têm sido conduzidos quanto às formas de dispersão e melhoria das interações com a matriz. Além disso, diversos avanços estão sendo alcançados quanto à dispersão e adesão dos CNTs nas matrizes poliméricas [40,79-86]. Uma das principais abordagens nesse sentido consiste em fazer uso da riqueza de possibilidades de transformações químicas em suas extremidades e/ou paredes [40,87-89]. Apesar dessas dificuldades, materiais com propriedades interessantes podem ser obtidos mesmo com dispersões e concentrações baixas, afirmação comprovada por resultados como os obtidos por Bokobza [90]. Nesse trabalho, os autores demonstram que a adição de 1 phr de MWCNTs em um copolímero de estireno-butadieno (*SBR rubber*) causou um aumento de 45% no módulo de elasticidade e de 70% na resistência à tensão, provando que mesmo com CNTs mal dispersos e em baixas concentrações é possível atingir um aumento substancial das propriedades mecânicas e elétricas em elastômeros.

De mais a mais, a grande maioria dos estudos realizados nessa área ainda envolve métodos de preparação de nanocompósitos por técnicas não viáveis para produção em grande escala e demasiadamente agressivas ao meio ambiente. Contudo, o número de artigos dedicados à fabricação desses materiais por processamento termomecânico tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, explicitando a crescente preocupação com a aplicação e viabilização comercial desses sistemas para a produção de diversos produtos e dispositivos. Essa abordagem se faz necessária, pois representa não apenas uma diminuição nas barreiras existentes para transpor um estudo laboratorial para uma escala de produção industrial, como também representa o uso de uma técnica que gera uma quantidade consideravelmente menor de poluentes e de resíduos do que as técnicas mais usuais, como *casting* ou polimerização *in situ*.

Um exemplo bastante interessante é o trabalho de Pötschke *et. al.* sobre a preparação de compósitos de PE e MWCNTs por extrusão [91]. Os autores puderam mostrar, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), que o limite de percolação ocorreu entre 2 e 3,5% em massa de MWCNTs. Também foi demonstrado que um tratamento térmico de 20 min na mesma temperatura empregada no processamento pode elevar a condutividade elétrica das amostras em até 4 ordens de grandeza. Contudo, o que mais chama atenção nesse estudo é que o equipamento de EIS foi acoplado à matriz da extrusora, permitindo o monitoramento em tempo real do sistema, possibilitando a correlação entre as condições de processamento, a estrutura da rede de condução de MWCNTs, e as propriedades dielétricas do compósito. Ademais, a disponibilidade de CNTs tem aumentado bastante e estudos para otimização dos processos já existentes e por meios mais econômicos de obtenção desses materiais são continuamente desenvolvidos. Embora ainda existam obstáculos para o controle da síntese e escala de produção, sua produção e fornecimento já são realizados por diversas empresas e instituições ao redor do mundo, e há trabalhos em desenvolvimento para produção em larga escala e mesmo um reator de produção contínua [92-96].

Portanto, é possível concluir que, a despeito das dificuldades, esses sistemas ainda são materiais de importância estratégica que apresentam potencial para revolucionar diversas áreas da indústria e tecnologia. De fato, a Eikos Inc. possui uma patente bastante abrangente quanto ao emprego desses compósitos em blindagem de radiação magnética para telefones celulares e para computadores [57]. Outro exemplo de empresa que vem investindo bastante nesses novos materiais é o da Hyperion, que tem realizados diversos estudos sobre o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos condutores para utilização em peças de automóveis [11].

1.4. ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS

Elastômero ou borracha é um material molecular que exibe elasticidade em longa faixa, à temperatura ambiente. São capazes de sofrer deformação elástica de até cerca de 1000% sob a aplicação de uma força externa, retornando quase que imediatamente ao estado inicial quando cessa a aplicação dessa força. Seu interesse industrial reside em suas propriedades mecânicas. São considerados de importância estratégica, devido ao papel que desempenham na sociedade atual. Usamos produtos feitos desses materiais no trabalho, em casa, em atividades recreativas, entre outros. Automóveis, trens e aeronaves confiam seu conforto e segurança aos elastômeros. Indústrias as utilizam para os mais diferentes produtos. As borrachas são onipresentes e onipotentes. Atualmente, existem mais de 500 tipos de borrachas, entre naturais e sintéticas, com mais de 50 mil formas de utilização do produto, as quais são diferenciadas pelas matérias-primas e processos de produção, além das propriedades físicas [97].

Contudo, naturais ou sintéticas, as borrachas são quase inúteis em sua forma nativa, de modo que a correta aditivação, modificação e reticulação, ou seja, com a devida formulação e processamento, adquirem suas fantásticas propriedades. Dependendo de sua composição e processamento, elas podem ser tão macias quanto esponjas, tão resilientes quanto esteiras transportadoras, ou tão duras quanto bolas de boliche.

Um dos campos de grande importância na ciência dos polímeros é o desenvolvimento de elastômeros termoplásticos (*termoplastic elastomer – TPE*). Os TPEs são materiais que aliam as propriedades das borrachas vulcanizadas à processabilidade exibida pelos termoplásticos. Todos os elastômeros termoplásticos são sistemas heterogêneos que apresentam uma fase dura e sólida, a qual atribui força/melhoria da resistência mecânica, atuando como as ligações cruzadas presentes nas borrachas vulcanizadas, enquanto a outra fase é borrachosa à temperatura ambiente. As propriedades desses materiais dependem da natureza e da quantidade relativa de cada fase, bem como o número de comonômeros utilizado, o tamanho de cada bloco e a topologia dos blocos (arranjo linear dibloco, tribloco, multibloco, ou arranjos não-lineares, como T*-shape*, X*-shape*, ou estrela).

Os TPE's possuem vantagens práticas sobre as borrachas convencionais, como:

- Não precisam ser submetidos a vulcanização ou a reticulação e poucos aditivos são necessários;
- Podem ser submetidos a métodos de processamento de termoplásticos não aplicáveis a elastômeros convencionais;
- São facilmente reciclados;
- As propriedades podem ser facilmente alteradas pela manipulação da quantidade relativa dos componentes.

Entre as cinco classes comercialmente importantes de TPEs, quatro são formadas por copolímeros em bloco. Os copolímeros em bloco possuem grande interesse industrial e tecnológico, pois além das propriedades supracitadas, apresentam segregação de fases pela formação de agregados nanométricos. Esses agregados são formados devido às interações repulsivas entre os segmentos poliméricos constituintes, causando a auto-organização do material. Os domínios possuem tamanhos típicos de dezenas ou centenas de nanômetros e diversas morfologias, sendo ambos dependentes dos parâmetros físicos e químicos aos quais o material foi submetido. Tais características fazem com que esses materiais sejam, ainda hoje, alvo de intensa pesquisa e interesse tecnológico. A formação de nanoestruturas apresentadas por esses polímeros, além de fornecer informações sobre os mecanismos de auto-organização molecular, constitui uma base para o desenvolvimento de materiais multifuncionais, como guias de ondas, nano-templates, meios nanoporosos.

Dentre os diversos copolímeros em bloco disponíveis atualmente, os primeiros a serem produzidos e os mais amplamente estudados são os copolímeros de estireno-butadieno. Esses copolímeros apresentam destacadas propriedades mecânicas, sendo empregados como vedantes, revestimentos, embalagens, solados de calçados (em especial, calçados para alpinismo), adesivos sensíveis à pressão, modificação de asfalto, emulsões, etc., e são os elastômeros termoplásticos produzidos em maior escala, com um consumo anual mundial de cerca de 1,2 milhão de toneladas [98].

Embora seja produzido em diversas topologias (dibloco, tribloco, multibloco), o mais comum é sistema tribloco estireno-butadieno-estireno (*SBS*). Estes materiais são preparados por polimerização aniônica utilizando-se catalisadores alquil lítio. Uma vez obtido o bloco de poliestireno, é adicionado ao sistema um segundo monômero, neste caso um "dieno" (butadieno) para poder formar o outro bloco, polibutadieno, e assim, sucessivamente. São materiais de alto desempenho e, devido ao balanço entre propriedades e processabilidade, são direcionados a aplicações específicas ao invés de substituir elastômeros de uso geral. Sua versatilidade em termos de composição possibilita o ajuste das suas propriedades, ampliando o mercado de seus produtos.

Além das características supracitadas, esse tipo de matriz foi escolhido para o desenvolvimento dos estudos aqui relatados, pois se acredita que seu caráter apolar e a presença de insaturações e anéis aromáticos em sua estrutura possam promover uma melhor adesão com os MWCNTs, em especial com os blocos de poli(estireno). É nesse panorama que se insere o nosso trabalho, cujos objetivos são apresentados a seguir.

1.5. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Considerando as informações apresentadas acima, o desenvolvimento e estudo de novos materiais têm se mostrado uma área de destacado interesse dentro da ciência atual, especialmente devido às perspectivas tecnológicas que essas pesquisas projetam. Dentro da área de novos materiais, o estudo de nanoestruturas apresenta-se atualmente como uma das tendências mais promissoras. Os nanotubos de carbono têm sido objeto de crescente interesse por parte dos pesquisadores, motivado não apenas pela descoberta de suas propriedades singulares, mas também pelo amplo espectro de suas possíveis aplicações nanotecnológicas.

Todavia, apesar das destacadas propriedades que vêm sendo reportadas para os compósitos poliméricos de CNTs, deve-se atentar ao fato de que a esmagadora maioria dos trabalhos emprega técnicas adequadas apenas à escala laboratorial, não sendo possível sua transposição para uma escala de produção industrial. De fato, o potencial desses materiais é gigantesco, mas também é fato que as propriedades de materiais poliméricos são grandemente afetadas pelos métodos de fabricação empregados, de modo que as propriedades tão exaltadas na literatura podem não serem verificadas quando os compósitos forem produzidos em maiores escalas.

Assim sendo, o presente trabalho teve como objetivos a preparação e caracterização das propriedades térmicas, mecânicas e elétricas de nanocompósitos condutores baseados em MWCNTs e o copolímero em bloco SBS, especificamente o Kraton-D[®] 1102 BT, preparados por extrusão e por *casting*, bem como a comparação das propriedades dos materiais obtidos por essas duas abordagens. Além disso, investigou-se o desempenho dos materiais extrudados em algumas das aplicações regularmente sugeridas na literatura para esse tipo de material, como filmes condutores para células solares e materiais absorvedores de radiação para blindagem eletromagnética.

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

"O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário."

Albert Einstein

2.1. MATERIAIS

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram fornecidos pela CNT Co. Ltd., Seoul, Korea, e apresentam diâmetro externo entre 10 e 100 nm, comprimento de 10 a 20 µm, e pureza de 95% em massa. A análise elementar (CHN) dos nanotubos mostrou que as amostras são compostas quase que exclusivamente de carbono (95,6% em massa), concordando com a pureza relatada pelo fornecedor. Esse resultado indica que as impurezas presentes correspondem a partículas do catalisador metálico empregado em sua síntese. Nitrogênio e hidrogênio não foram detectados nas amostras.

A Figura 2.1 mostra as microscopias eletrônicas de varredura (SEM), de varredura por emissão de campo (FESEM) e de transmissão de alta resolução (HRTEM) dos MWCNTs obtidas para confirmar as informações técnicas do fornecedor. De acordo com as imagens de SEM e FESEM, o diâmetro dos nanotubos varia bastante, sendo que a maioria possui diâmetros menores do que 100 nm. As imagens de HRTEM revelam a natureza multicamada dos nanotubos, bem como confirma a elevada pureza da amostra, visto que partículas do catalisador metálico raramente são observadas.

Para os estudos comparativos, empregou-se o negro de fumo (*carbon clack* – CB) condutor Vulcan[®] XC72, produzido pela Cabot, por este ser o CB padrão utilizado industrialmente para aplicações que requerem condutividade para dissipação de descarga eletrostática. Comparativamente, o Vulcan[®] XC72 proporciona maiores valores de condutividade elétrica do que outros *grades* de CB condutores e é mais facilmente disperso, possibilitando menores limites de percolação [99-102]. Desse modo, é o *grade* mais indicado para a comparação com os compósitos baseados em MWCNTs.

A análise elementar (CHN) do CB revelou que, assim como os MWCNTs, esse aditivo é constituído praticamente apenas de carbono (94,8% em massa). A Figura 2.2 apresenta as imagens de SEM do Vulcan[®] XC72. Como esperado, o CB possui a morfologia típica de "cachos de uva", como agregados de partículas esféricas de tamanhos diversos. De acordo com as imagens, tanto agregados

quanto partículas possuem grande variação em suas dimensões. As partículas observadas possuem dimensões entre 100 e 250 nm.



Figura 2.1 – Microscopias eletrônicas de varredura (a,b), de varredura por emissão de campo (c,d), e de transmissão de alta resolução (e,f) dos MWCNTs fornecidos pela CNT Co. Ltd.


Figura 2.2 – Microscopias eletrônicas de varredura do negro de fumo Vulcan[®] XC72, Cabot.

A matriz elastomérica empregada é um copolímero tribloco linear de estireno-butadieno-estireno (SBS), Figura 2.3, gentilmente fornecida pela Kraton Polymers do Brasil S/A, Paulínia – SP. Especificamente, foi utilizado o Kraton[®] D 1102 BT, o qual contém 29,5% em massa de estireno. O espectro de ¹H-RMN, Figura 2.4, confirmou que o elastômero é um copolímero em bloco com 29% em massa de estireno, embora não se possa afirmar qual é a arquitetura dos blocos, isto é, se a matriz é um dibloco, tribloco, ou multibloco. O espectro também mostrou que a fase de polibutadieno possui c.a. de 10% em massa adições 1,2 (vinílicas). Esse tipo de adição resulta grupos laterais vinílicos, os quais possuem uma dupla ligação mais suscetível a reações de reticulação.

Para se obter uma boa dispersão das cargas nos compósitos preparados por *casting*, empregou-se um agente dispersante comercial, o Polyvell DP 3900, fornecido pela Polystell do Brasil Ltda., Diadema – SP. Trata-se de um dispersante polimérico derivado de um copolímero de poliuretana modificado com ácidos car-

boxílicos, utilizado principalmente para a dispersão de pigmentos (inorgânicos ou orgânicos) em diversas formulações de tintas base solvente. É comercializado como uma solução em xileno de concentração 50% em massa, embora seja líquido mesmo após a remoção do solvente, indicando que se trata de uma poliuretana de baixa massa molar.



Figura 2.3 – Estrutura química do copolímero em bloco SBS onde n indica as unidades de estireno e m indica as unidades de butadieno.



Figura 2.4 – Espectro de ¹H-RMN do copolímero em bloco SBS.

As bandas amida I (vC=O, 1624 cm⁻¹) e amida II (δ N-H, 1566 cm⁻¹) no espectro infravermelho do Polyvell, Figura 2.5, comprovam a presença de grupos carbamatos, confirmando que o aditivo realmente é uma poliuretana. A banda em 1735 cm⁻¹, atribuída ao estiramento C=O de ésteres alifáticos saturados, sugere

que as modificações com ácidos carboxílicos supracitadas se dêem, muito provavelmente, pela esterificação destes com os grupos hidroxilas terminais dos segmentos de polióis, cuja presença é verificada pela banda em 1083 cm⁻¹, referente ao estiramento éter C-O-C em éter-uretanas [103-105]. Ainda, a banda em 3380 cm⁻¹ (vO-H), indica que nem todos os grupos hidroxilas foram esterificados. Ademais, as absorções entre 2930-2850 cm⁻¹ (vC-H) e 1490-1330 cm⁻¹ (δ C-H), revelam que o dispersante é essencialmente alifático e saturado.



Figura 2.5 – Espectro FT-IR do Polyvell DP 3900.

O espectro de ¹H-RMN, Figura 2.6, obtido para o Polyvell ratifica a interpretação feita para o infravermelho. Os picos entre 3,5-4,0 ppm evidenciam a presença de polióis, no caso, provavelmente oligômeros de poli(etilenoglicol) de baixa massa molar. O hidrogênio do grupo carbamato (não verificado no FT-IR devido à sobreposição com a banda dos grupos hidroxila) é visualizado em 5,3 ppm. Os picos entre 0,8-1,8 ppm são característicos de grupos $-CH_3$ e $-CH_2$ de cadeias alifáticas saturadas, e podem pertencer tanto aos ácidos carboxílicos empregados na modificação desse aditivo, quanto ao diisocianato da poliuretana. O conjunto de sinais entre 2,0-2,5 ppm pode ser atribuído aos grupos $-CH_2(C=O)O-$ e -OH, fortalecendo a hipótese de que a modificação do Polyvell se dá por esterificação. Já Os picos em 2,9 ppm e ~3,1 ppm podem ser atribuídos aos hidrogênios de grupos metilênicos ligados ao nitrogênio uretânico.



Figura 2.6 – Espectro de ¹H-RMN do Polyvell DP 3900.

Devido às cadeias de poliol e às esterificações com ácidos carboxílicos, o Polyvell DP 3900 atua como um surfactante não-iônico polimérico. Sua atuação como dispersante se dá, basicamente, em duas etapas: na primeira, ele reduz a tensão interfacial entre a tinta (ou, no caso em estudo, a solução polimérica) e o pigmento (nesse caso, os MWCNTs ou CB), permitindo que a fase líquida penetre nos aglomerados e os destrua através do cisalhamento imposto durante a mistura das duas fases: na segunda etapa, ele adsorve na superfície dos pigmentos (cargas), evitando a reaglomeração destes por impedimento estérico.

2.2. ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DO ELAS-TÔMERO

Os estudos das condições de processamento do elastômero foram efetuados através de curvas de torque e de temperatura do fundido em função de tempo de processamento com rampa de cisalhamento. Esse estudo foi realizado no misturador interno do reômetro de torque (Haake Rheomix 600), o qual é composto de uma câmara de mistura com 3 zonas de aquecimento, à qual se conectam 2 rotores paralelos contra-rotatórios (rotores para processamento de borrachas) que aplicam uma tensão de cisalhamento ao material, Figura 2.7. A câmara do misturador apresenta um volume total de 78 cm³ e o volume utilizado corresponde a 70% deste (54,6 cm³). Nesses estudos, o processamento do SBS foi efetuado a temperaturas de 120 a 170 °C e rotações de 30 a 120 rpm durante 17 minutos, com elevações na velocidade de rotação em 30 rpm a cada quatro minutos após o primeiro minuto, o qual era dedicado à adição e plastificação do material. A Figura 2.8 resume as condições dispostas acima.



Figura 2.7 – Esquema do misturador interno Haake Rheomix 600.

Estudos análogos foram realizados em uma mini-extrusora CSI MAX Mixing Extruder CS-194, Figura 2.9a. Este é um equipamento de bancada bastante simples e robusto que possui sistemas de aquecimento independentes para o canhão e para a matriz (apenas duas zonas de aquecimento) e, apesar de ser uma extrusora, não conta com uma rosca propriamente dita para efetuar o processamento de polímeros. No lugar da rosca, há um cilindro metálico (Figura 2.9b) conectado ao motor elétrico, e a parte interna do canhão possui uma espiral metálica com apenas um passo de rosca, responsável pelo transporte do material em direção à matriz (Figura 2.9c-f). Portanto, ela não oferece altas taxas de cisalhamento, necessárias para obter boas dispersões de cargas de reforço em matrizes poliméricas, além de baixa capacidade de transporte. A despeito das limitações, é um equipamento que serve bem aos intuitos desse projeto. As faixas de temperatura e rotação empregadas nesses estudos foram as delimitadas pelos estudos feitos no reômetro de torque.



Figura 2.8 – Rampa de velocidades de rotação empregada para a determinação das condições de processamento do elastômero SBS.



Figura 2.9 – (a) Foto da mini-extrusora CSI MAX Mixing Extruder CS-194 utilizada para a preparação dos compósitos em estudo; (b) rotor com aquecimento por meio de resistência interna; (c-f) canhão da mini-extrusora fotografado de vários ângulos.

2.3. METODOLOGIAS DE OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

2.3.1. Preparação dos nanocompósitos por extrusão

Embora a mini-extrusora tenha demonstrado a capacidade de processar polímeros na forma de *pellets* do elastômero diretamente, verificou-se que a moagem destes, além de facilitar o processamento, seria mais adequada à escala do equipamento. Ademais, a moagem da matriz polimérica melhora a mistura dessa com as cargas na etapa anterior à do processamento. Dessa forma, o material foi moído em um micromoinho de facas Marconi MA 048, e peneirado usando peneiras com poros de 1 mm de diâmetro.

Para a preparação dos compósitos por processamento na mini-extrusora, misturou-se em um moinho (IKA A11 basic) a matriz elastomérica moída com os MWCNTs ou com o negro de fumo. Em seguida, a mistura foi lentamente adicionada à mini-extrusora e processada a 150 °C e 90 rpm, utilizando-se a matriz para filmes. O tempo de residência das misturas, medido como o intervalo entre o início da adição da carga e a saída do compósito pela matriz da mini-extrusora, foi de aproximadamente 4 minutos. Os compósitos foram obtidos na forma de fitas, em concentrações de 0,1% a 6% em massa. Devido ao aumento da viscosidade do fundido em virtude da adição da carga e à baixa capacidade de transporte da mini-extrusora, não foi possível preparar materiais com maiores teores de MWCNTs. A Figura 2.10 apresenta fotos do processamento dos compósitos. Inicialmente, o elastômero sem carga é incolor e transparente, mas se torna negro e opaco rapidamente, à medida que a carga é adicionada.



Figura 2.10 – Fotos do processamento dos compósitos elastoméricos baseados em MWCNTs efetuados na mini-extrusora.

2.3.2. Preparação dos nanocompósitos por casting

No método de evaporação de solvente (*casting*), primeiramente se preparou uma solução de SBS em clorofórmio, a qual foi agitada por 24h. Em seguida, foi preparada uma dispersão dos MWCNTs em xileno (p.a. Aldrich) na presença de 1% em massa de dispersante (Polyvell DP 3900). Esta dispersão foi colocada em um banho de ultra-som por 2 h a temperatura ambiente, sendo posteriormente adicionada à solução do copolímero. Então, a mistura foi agitada por 24h, sob aquecimento, para reduzir o volume de solvente rapidamente. O aquecimento foi mantido até as misturas apresentarem a viscosidade de um gel. Depois disso, esperou-se que as amostras retornassem à temperatura ambiente, mantendo-as sob agitação. Uma vez resfriadas, as misturas foram levadas a uma estufa a vácuo à 70 °C por cerca de 6 h, para completar a evaporação do solvente. Finalmente, após a secagem das soluções na estufa a vácuo, retiraram-se os filmes dos frascos empregando-se pinças. Os filmes secos foram produzidos com teores de MWCNT entre 0,1% e 12% em massa, sendo que tanto os teores de nanotubos guanto de dispersante foram calculados com base na massa final dos compósitos. Para efeito de comparação, amostras contendo negro de fumo como carga foram preparadas de maneira análoga.

2.4. CARACTERIZAÇÃO

2.4.1. Caracterização dos materiais de partida

A análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) dos MWCNTs e do negro de fumo condutor foi efetuada em duplicata em um Perkin Elmer CHNS/O Series II Analyzer 2400. A calibração do aparelho é feita com acetanilida e o desvio máximo aceito para as medidas é de \pm 0,3 %.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H do elastômero termoplástico SBS e do dispersante Polyvell DP 3900 foram obtidos por dissolução das espécies em clorofórmio deuterado, e utilizando-se um espectrômetro Bruker 250 operado a 250 MHz. O espectro infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) também foi obtido para o Polyvell, o qual foi adquirido em um espectrofotômetro FTIR-Bomem MB-Series, modelo B-100, na faixa de 650 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 19 acumulações por minuto. A amostra foi previamente dissolvida em diclorometano e prensada entre janelas de NaCl para a aquisição do espectro.

2.4.2. Medidas de condutividade

As medidas de condutividade elétrica dos nanocompósitos foram realizadas através do método de Coleman modificado por Faez *et. al.* [107], Figura 2.11, que consiste em uma adaptação do método quatro pontas para torná-lo mais adequado a filmes flexíveis [106-108]. Para tal, empregaram-se um eletrômetro Keithley 617 e um multímetro digital Minipa ET-2500. Neste estudo foram utilizadas amostras de 13 mm de diâmetro e espessura de 400 a 550 µm, as quais foram fixadas em um sistema com quatro fios de ouro igualmente espaçados a uma distância de 3,0 mm. As leituras da corrente foram feitas entre os contatos externos, enquanto as de tensão elétrica no material foram efetuadas entre os contatos internos.



Figura 2.11 – Fotos do sistema de medida de condutividade elétrica empregado para a caracterização dos compósitos, e representação do circuito elétrico utilizado para as medidas. A resistência no circuito elétrico representa a amostra.

2.4.3. Caracterização morfológica

A caracterização morfológica das cargas (MWCNT e CB) e dos nanocompósitos foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um microscópio eletrônico JEOL modelo JSM 6360LV. Para os compósitos obtidos por *casting*, amostras foram preparadas apenas por fratura criogênica em N₂ líquido. Para os materiais obtidos por extrusão, observou-se também a região de ruptura dos corpos de prova empregados nos ensaios de tração. A metalização se deu em um metalizador Sputter Coater SCD 050 Baltec, usando-se uma liga Pd e Au por 100 s a 90 mA.

Além de SEM, os MWCNTs também foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura por efeito de emissão de campo (FESEM) em um microscópio FEG-SEM JSM 6330F, e por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), em um HRTEM-JEM 3010 URP, ambos localizados no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), em Campinas.

2.4.4. Análises térmicas

2.4.4.1. Determinação do teor de carga

O teor de carga nos compósitos extrudados foi determinado por termogravimetria efetuada em um Seiko TG/DTA6200, modelo EXSTAR 6000, conforme o seguinte programa de análise: aquecimento das amostras desde a temperatura ambiente (~25 °C) até 420 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera inerte (N₂); isoterma por 1h à 420 °C, em atmosfera inerte; resfriamento de 420 °C até 350 °C, à taxa de 10 °C min⁻¹, em atmosfera inerte; aquecimento de 350 °C até 800 °C, à 10 °C min⁻¹, sob atmosfera oxidante (ar sintético). A Figura 2.12 resume as condições de análise supracitadas.



Figura 2.12 – Diagrama do programa de análise (a variação de temperatura e atmosfera em função do tempo de análise) elaborado para a determinação do teor de cargas nos compósitos extrudados.

2.4.4.2. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi avaliada através de curvas TG, sua derivada, e da análise térmica diferencial (DTA) obtidas em um Seiko TG/DTA6200, modelo EXSTAR 6000. As amostras foram aquecidas desde temperatura ambiente (25 °C) até 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera oxidante (ar sintético).

2.4.5. Análise dinâmico-mecânica

Na técnica de análise dinâmica mecânica a amostra é submetida a uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante. Neste estudo foi utilizado um DMTA V Rheometrics-Scientific. As amostras foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,1% à freqüência de 1 Hz, sendo aquecidas na faixa de temperatura de -110 a 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

2.4.6. Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios (EMIC DL 2000). Devido à pequena quantidade de amostra disponível, esses ensaios não seguiram nenhuma norma, sendo, portanto, apenas comparativos entre si. Os corpos de prova empregados foram estampados diretamente da fita obtida na mini-extrusora com o uso de uma cunha de corte do tipo *dumbbell* que segue a norma DIN 53504. Os ensaios foram efetuados com velocidade de estiramento de 500 mm min⁻¹, utilizando-se uma célula de carga de 5000 N.

CAPÍTULO 3 - CASTING vs. EXTRUSÃO: RESULTADOS E DISCUSSÃO

"The only way to discover the limits of the possible is to go beyond them into the impossible".

Arthur C. Clarke

3.1. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO

A Figura 3.1 apresenta as curvas de torque e de temperatura do processamento do elastômero obtidas no reômetro de torque para a determinação das condições de processamento desse material nas quais não há intensa degradação do mesmo. O carregamento da câmara de mistura é facilmente identificado pelo primeiro pico nas curvas de torque, o qual é bastante intenso, pois essa etapa envolve a plastificação inicial do material polimérico. Analogamente, esse evento aparece como a queda inicial de temperatura registrada nas curvas de temperatura do material em processamento.

Além do primeiro, três outros picos podem ser identificados nas curvas de torque em função do tempo de processamento, sendo que suas respectivas posicões coincidem com as sucessivas elevações de velocidade de rotação. Isso ocorre porque os polímeros plastificados ("fundidos") empregados nesses estudos apresentam comportamento de um fluido não-Newtoniano, ou seja, a resposta a uma determinada deformação deriva de uma componente elástica e uma viscosa. Isso significa que a tendência inicial do fundido é resistir ao aumento de cisalhamento em virtude da componente elástica, causando o aumento do torque necessário para manter a velocidade de rotação. O torque cai com o tempo devido à relaxação permitida pela componente viscosa. O aumento de cisalhamento também pode ser observado nas curvas de temperatura do material em processamento devido ao maior atrito entre os rotores e o polímero, e ao atrito interno (polímero-polímero), que elevam a temperatura do sistema, dando a aparência de "degraus" ao gráfico. A elevação da temperatura do fundido no decorrer da análise se deve também ao caráter exotérmico das reações de degradação termomecânicas e termooxidativas às quais o elastômero está sujeito durante o processamento.

A diminuição dos valores de torque (que ocorre tanto para uma mesma velocidade de rotação quanto entre as diversas curvas) em função do aumento da temperatura apresentada pelo elastômero também era esperada, uma vez que a elevação da temperatura tem, por conseguinte, a redução da viscosidade do polí-



mero plastificado (aumento da componente viscosa do fluido) devido ao maior escoamento entre cadeias possibilitado pelo aquecimento do sistema.

Figura 3.1 –Torque e temperatura do fundido em função do tempo de processamento para o elastômero SBS, processado a: (—) 120 °C, (—) 130 °C, (—) 140 °C, (—) 150 °C e (—) 170 °C.

Além de informações sobre a reologia, as curvas de torque e de temperatura em função do tempo de processamento forneceram dados sobre a degradação que ocorre com a matriz SBS durante o seu processamento. Tendo em vista que a degradação termomecânica do poliestireno ocorre apenas em temperaturas superiores a 200 °C [109], e que a degradação termooxidativa do SBS ocorre principalmente nos blocos de PB [], é esta fase que determina o comportamento degradativo exibido pelo copolímero durante seu processamento nas condições analisadas. Visto que o polibutadieno degrada tanto por reticulação quanto por cisão de cadeia (pelo mecanismo de cisão β) [110-114], as alterações na curva de torque dos elastômeros devem determinar qual processo de degradação prevalece. Os dados apresentados mostram que a reticulação torna-se o processo predominante, sendo identificada pelo súbito e contínuo aumento dos valores de torque em experimentos realizados a 150 e 170 °C, que não está associado a processos de carregamento ou aceleração dos rotores, o qual é causado pela elevação da viscosidade do meio, oriunda da formação das ligações cruzadas.

Com base nesses resultados, mostrou-se que, de modo geral, a matriz pode ser processada em temperaturas entre 120 e 150 °C, e rotações de 30 a 90 rpm, embora o processamento a 120 rpm possa ser efetuado sem maiores prejuízos à matriz, desde que realizado a temperaturas abaixo de 150 ℃.

Definidas as condições de processamento dos elastômeros no reômetro de torque descritas acima, iniciaram-se os testes de processamento na miniextrusora. Os testes demonstraram a possibilidade de se efetuar o processamento da borracha em praticamente toda a faixa de temperatura e rotação delimitada pelos estudos feitos no reômetro de torque. Contudo, em virtude do baixo cisalhamento proporcionado pelo equipamento, a plastificação da matriz não é completa abaixo de 150 °C. Além disso, devido à baixa capacidade de transporte da mini-extrusora, velocidades de rotação inferiores a 90 rpm resultam em uma saída de material demasiadamente lenta, o que acarreta tempos de residência muito longos, facilitando a ocorrência de processos degradativos dentro da extrusora. Também foi observado que para a utilização de uma matriz para a extrusão de filmes, esta precisa estar a temperaturas de no mínimo 175 °C para não prejudicar o acabamento da fita processada.

Portanto, o melhor desempenho para o processamento dos elastômeros na mini-extrusora foi alcançado com temperaturas de 150 °C no canhão e 185 °C na matriz, e velocidade de rotação da "rosca" de 90 rpm. Com as condições de processamento do elastômero otimizadas, iniciaram-se os estudos com os compósitos de MWCNT.

3.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARGA

A termogravimetria pode ser empregada na determinação quantitativa do teor de carga em diversas matrizes poliméricas. Para o negro de fumo (CB), o método se baseia na diferença de temperatura de decomposição térmica apresentada pelos polímeros e pela carga em atmosfera inerte e oxidante, sendo que a precisão e a exatidão dessa abordagem dependem da capacidade de resolução entre os processos de degradação de ambos os componentes [115].

A Figura 3.2 contém as curvas termogravimétricas (TG) obtidas em atmosfera inerte e oxidante para CB, MWCNT e SBS. Ambas as cargas em estudo não possuem processos de perda de massa em atmosfera inerte em toda a faixa de temperaturas empregada, embora apresentem um processo termooxidativo a partir de 450 – 470 °C. O elastômero se decompõe termicamente entre 350 – 600 °C em ambas as atmosferas. A distorção ocorrida na curva TG do SBS em atmosfera oxidante será discutida no item 3.3.4. Devido a essa distinção no comportamento frente à degradação térmica, é possível eliminar a matriz polimérica por meio de termogravimetria em atmosfera inerte sem que as cargas sejam decompostas. Desse modo, a quantificação das cargas pode ser feita após a eliminação do po-límero trocando-se a atmosfera inerte pela atmosfera oxidante e avaliando a perda de massa que ocorre nessa segunda etapa. Como os perfis de decomposição térmica dos MWCNTs e do CB são bastante próximos, uma vez determinadas as condições de análise para uma das cargas, essa pode ser aplicada indiscrimina-damente para os dois sistemas.



Figura 3.2 – Curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera inerte e oxidante para: (a) MWCNTs; (b) CB; e (c) SBS.

O perfil de perda de massa em função do tempo para os compósitos de MWCNTs, Figura 3.3, obtido de acordo com a descrição feita no item 2.4.4.1, evidencia que, nas condições determinadas, a decomposição do polímero se processa até obter massa constante. Além disso, a massa residual após o processo de pirólise (degradação em atmosfera inerte) aumenta com o aumento do teor teórico de MWCNTs, como era esperado.

Contudo, as curvas também deixam claro que o processo de pirólise efetuado não elimina toda a matriz polimérica, deixando um resíduo que só é eliminado durante a combustão (degradação em atmosfera oxidante) da massa residual. Esse fato induz a erros na determinação do teor de cargas nos compósitos, pois há uma sobreposição parcial entre a combustão dos resíduos do polímero e a queima dos MWCNTs, Figura 3.3b. Como dito anteriormente, a precisão e a exatidão dependem da capacidade de resolução dos processos de degradação atribuídos à matriz polimérica e à carga que se quer determinar. Todavia, tal sobreposição não inviabilizou a estimativa do teor de MWCNT nos compósitos, visto que os processos ainda podem ser distinguidos.



Figura 3.3 - Curvas termogravimétricas em função do tempo obtidas de acordo com a descrição feita no item 2.4.4.1 para os compósitos extrudados de SBS e MWCNTs (a), e suas derivadas em função da temperatura (b).

Com base na temperatura de início do processo de combustão dos nanotubos obtida nas derivadas das curvas TG, Figura 3.3b, o teor de cargas é calculado nas curvas TG em função da temperatura, Figura 3.4a, pela a perda de massa que ocorre a partir dessa temperatura até o sistema atingir massa constante. Tal procedimento é representado na Figura 3.4b, juntamente com os teores obtidos para um conjunto de amostras. Para as amostras com teor de 6% em massa, adotou-se a mesma a temperatura de início da queima dos MWCNTs exibida pelos compósitos com 1% em massa. A determinação dos teores se deu em duplicata. Os resultados são apresentados na Tabela 3-1.

Teor Nominal	Análise 1	Análise 2	Teor Empírico
1%	1,2% em massa	1,0% em massa	1,1 ± 0,1%
3%	2,7% em massa	2,9% em massa	2,8 ± 0,1%
6%	6,0% em massa	6,5% em massa	6,2 ± 0,3%

 Tabela 3-1: Valores de teor de MWCNTs determinados por termogravimetria.

Embora esses resultados não sejam oriundos de um estudo estatístico, o que foge ao escopo desse trabalho, os valores calculados indicam que a concentração de MWCNTs adicionada na alimentação (teor nominal) é mantida ao longo do processamento, mostrando que o método de extrusão adotado resulta em compósitos com a composição pretendida. De acordo com os dados da Tabela 3-1, é possível verificar que a dispersão dos valores se torna maior conforme se torna mais difícil determinar a separação dos processos.



Figura 3.4 – Curvas termogravimétricas obtidas de acordo com a descrição feita no item 2.4.4.1 para os compósitos extrudados de SBS e MWCNTs (a), e ampliação das curvas na região de decomposição das cargas (b).

A Figura 3.5 apresenta as curvas TG e suas derivadas obtidas para os compósitos com CB. Aqui, observa-se que a separação entre os processos não é obtida, impossibilitando a determinação do teor de carga. Contudo, uma vez que o processamento se mostrou eficiente para os compósitos com nanotubos e que os materiais obtidos concordam com o teor adicionado, não há motivos para acreditar que os compósitos com CB se comportem diferentemente dos compósitos com MWCNTs.



Figura 3.5 - Curvas termogravimétricas em função do tempo obtidas de acordo com a descrição feita no item 2.4.4.1 para os compósitos extrudados de SBS e CB (a), e suas derivadas em função da temperatura (b).

3.3. CASTING vs. EXTRUSÃO: CONFRONTANDO PROPRIEDADES

3.3.1. Caracterização morfológica

Determinadas as condições de processamento e o teor de cargas para os compósitos extrudados, compararam-se as propriedades desses com as dos materiais obtidos por *casting* [116]. A Figura 3.6 traz imagens dos compósitos produzidos pelas duas metodologias. Posto que o estado de dispersão das cargas na matriz polimérica exerce grande influência sobre as propriedades elétricas e mecânicas dos compósitos, a comparação se inicia com a avaliação da dispersão dos MWCNTs.



Figura 3.6 – Compósitos poliméricos de SBS e MWCNTs obtidos por: (a,b) processamento termomecânico realizado na mini-extrusora; (c) *casting*.

A Figura 3.7 apresenta as imagens das superfícies obtidas por fratura criogênica dos compósitos preparados por *casting* com e sem dispersante. Observouse que os MWCNTs se encontram parcialmente segregados tanto nos materiais sem dispersante quanto nas formulações contendo 1% em massa de Polyvell, e que essa distribuição não-homogênea das cargas é equivalente em ambos os sistemas.

No entanto, as micrografias também revelam que o dispersante utilizado foi eficaz na melhoria da dispersão dos nanotubos. As imagens mostram que na ausência do dispersante, diversos agregados de MWCNTs com diferentes tamanhos envoltos pela matriz polimérica são encontrados na superfície da fratura, ao passo que nas amostras em que o Polyvell foi adicionado, esses aglomerados não são mais observados, encontrando-se apenas pontos (MWCNTs) dispersos na matriz, evidenciando a eficácia do Polyvell na desagregação dos MWCNTs.

Deste modo, as micrografias deixam claro que a atuação do dispersante, nesse caso, se dá quanto à qualidade da dispersão, e não na homogeneização do sistema como um todo, isto é, na distribuição das cargas ao longo da matriz.



Figura 3.7– SEM das superfícies obtidas por fratura criogênica dos compósitos contendo 6% em massa de MWCNTs preparados por casting sem dispersante (a,c,e); e com a adição de 1% em massa de dispersante (b,d,f).

O estado de dispersão dos MWCNTs nos compósitos preparados por extrusão é completamente diferente, Figura 3.8. A despeito das limitações da miniextrusora, os nanotubos se apresentaram homogeneamente dispersos e distribuídos pela matriz polimérica. As micrografias comprovam que a extrusão possibilitou a obtenção de nanotubos finamente dispersos mesmo sem a adição de um dispersante. De fato, as imagens sugerem que a metodologia adotada na preparação dos compósitos por extrusão foi mais eficiente na dispersão dos nanotubos do que a técnica de evaporação de solvente, que empregou dispersão em ultra-som e dispersante.



Figura 3.8 – SEM das superfícies obtidas por fratura criogênica dos compósitos extrudados contendo 6% em massa de MWCNTs.

Comparando as imagens obtidas para os compósitos extrudados com as micrografias dos filmes produzidos por *casting*, há a impressão de que os compósitos extrudados possuem menor teor de MWCNT do que os análogos feitos por *casting*. Contudo, foi demonstrado no item 3.2 que o teor de carga nesses materiais é semelhante ao dos materiais obtidos por evaporação de solvente. A ilusão de que as amostras extrudadas possuem menor concentração de MWCNTs pode ser atribuída à maior homogeneidade do sistema, que causa a inexistência de regiões com altas densidades de nanotubos, como observado nas micrografias dos sistemas preparados por *casting*.

As imagens da Figura 3.8 mostram ainda que, diferentemente dos filmes evaporados, onde os MWCNTs se apresentam tanto como estruturas filamentosas saindo da matriz quanto como pontos brancos, nos compósitos extrudados os nanotubos são quase que exclusivamente observados como pontos brancos, indicando que eles se quebraram na fratura, ao invés de exibir o comportamento de *pull-out*, típico para cargas com baixa interação com a matriz [78,117,118]. Isso

indica que nos compósitos extrudados, a adesão entre polímero-MWCNT pode ser maior do que nos compósitos obtidos por *casting* [117].

A alta temperatura e elevadas forças de cisalhamento presentes no processamento termomecânico promovem interações físicas e químicas entre os polímeros e as cargas diferentes das que podem ser obtidas no *casting*, possibilitando um contato mais íntimo entre os componentes do compósito, aprimorando a adesão entre polímero-carga [61,119-121]. Tal fato foi verificado por Zhang *et. al.* em compósitos de PS/MWCNT [119], e também por outros autores [61,120,121].



Figura 3.9 – SEM da região de ruptura de corpos de prova de ensaios de tração de compósitos extrudados: (a) 3% MWCNT; (b) 6% MWCNT.

As micrografias da região de ruptura dos corpos de prova dos ensaios de tração, Figura 3.9, apóiam essa hipótese. Nessas imagens, os CNTs são mais bem visualizados, e aparecem como estruturas filamentosas que "saem" do polímero. Além de evidenciar a boa dispersão e homogeneidade atingidas no processo de extrusão, a inexistência de espaços vazios entre os MWCNTs e o elastômero indica uma boa interação polímero-carga [122], o que pode ser especialmente verificado na Figura 3.9a, onde a matriz parece estar bem aderida aos nanotubos.

Fotografias do sobrenadante obtido após centrifugação a 4000 rpm por 40 minutos de soluções dos compósitos em clorofórmio, Figura 3.10, denotam que há um aumento na solubilidade dos MWCNTs após a extrusão dos compósitos em relação aos MWCNTs *post-casting*.

Os nanotubos de carbono são insolúveis praticamente em todos os solventes orgânicos. Entretanto, sua solubilidade pode ser aumentada pela adição de grupos funcionais às suas paredes ou pontas (funcionalização) que melhorem a interação com o solvente, ou pela adição de espécies que ajudem a estabilizar a suspensão dos CNTs no solvente, como surfactantes, ou mesmo polímeros. O escurecimento da solução é resultado uma maior quantidade de nanotubos em suspensão, sendo um indicativo da ocorrência de interações físicas (adsorção) e/ou químicas (funcionalização dos CNTs) entre o SBS e os MWCNTs [119]. O aumento da solubilidade observado comprova que a adesão polímero-carga foi intensificada devido ao processo de extrusão.

Como dito acima, o aumento da adesão pode ocorrer por dois processos: a adsorção e a funcionalização. A adsorção se dá pela interação das cadeias poliméricas com as paredes dos nanotubos (especialmente com os grupos fenila dos blocos PS, por "empilhamento" π – π [119]). A funcionalização, por sua vez, pode advir da reação entre os radicais livres e macro-radicais (gerados durante o processamento em virtude da degradação da matriz polimérica) e os nanotubos [119]. Além disso, foi observado que o processamento de um elastômero que possui insaturações na presença de estruturas do tipo fulereno (C₆₀), a funcionalização pode acontecer tanto pela reação com radicais, quanto por adição de Diels-Alder entre a carga e o polímero [119].



Figura 3.10 – Fotografia dos sobrenadantes obtidos após centrifugação de soluções dos compósitos de SBS/MWCNT em clorofórmio. (a) *casting*; (b) extrusão.

Esses resultados mostram que as condições de preparo dos compósitos podem afetar grandemente a morfologia dos MWCNTs na matriz polimérica, e que o processamento termomecânico pode ajudar a solucionar alguns dos parâmetros críticos no desenvolvimento dos compósitos poliméricos de nanotubos de carbono, como sua dispersão homogênea e adesão interfacial com o polímero, de maneira simples, barata e que pode ser aplicada em grande escala.

3.3.2. Condutividade elétrica

A Figura 3.11 apresenta a condutividade elétrica em função da concentração de MWCNTs e de CB para os compósitos preparados por *casting* com dispersante. O ajuste da curva e o cálculo do limite de percolação foram feitos de acordo com o modelo simplificado de percolação [15,18,45], que segue a lei de potência (equação 1):

$$\sigma \propto (\phi - \phi_c)^{\beta} \tag{1}$$

Onde σ é a condutividade da amostra, ϕ é a fração volumétrica de MWCNTs, ϕ_c é o limite de percolação e β é o expoente da lei de potência. Uma vez que a densidade dos MWCNTs depende da rota sintética do material e presença de impurezas, a fração volumétrica nem sempre é facilmente determinada. Sendo assim, preferiu-se trabalhar com a fração em massa [123,124]. O *inset* nos gráficos da Figura 3.11 representa a linearização da expressão acima, obtida aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da equação. Esse gráfico é utilizado para verificar a concordância entre os dados experimentais e os valores de ϕ e ϕ_c calculados, por meio de regressão linear [45,61,125].

Como esperado, devido à elevada condutividade elétrica e razão de aspecto, a concentração de MWCNT necessária para atingir uma determinada condutividade é muito menor do que a de CB [13,44,46]. Na região de baixas concentrações da curva de percolação, onde a condutividade elétrica é da ordem de 10⁻⁴– 10⁻³ S cm⁻¹, a concentração de CB necessária para atingir esse valor de condutividade é de 6 a 12 vezes maior do que a concentração de MWCNTs. O limite de percolação calculado para as amostras com MWCNTs está entre 0,25% e 0,50% em massa. Já para as amostras com CB, o limite de percolação não pôde ser calculado, pois os compósitos com concentrações menores do que 6% em massa CB (menor concentração apresentada) possuem valores de condutividade elétrica abaixo do limite inferior de detecção do equipamento. Contudo, dado o comportamento da curva, estima-se que esse limite se situe entre 3% e 6% em massa de CB.



Figura 3.11 – Condutividade elétrica em função do teor de carga (% em massa) para os compósitos preparados por *casting* com 1% em massa de dispersante.

O efeito da qualidade da dispersão na condutividade elétrica dos materiais preparados por *casting* pode ser verificado na Figura 3.12. Observou-se que, apesar do limite de percolação ocorrer no mesmo intervalo para os dois sistemas, a melhor dispersão promovida pelo uso do dispersante promove um aumento da condutividade elétrica em relação aos compósitos sem dispersante. Esse aumento não é uniforme em toda a faixa de concentrações, sendo mais expressivo em baixos teores, onde a diferença pode alcançar mais de uma ordem de grandeza. À medida que o teor de MWCNT se eleva acima do limite de percolação, o dispersante deixa de exercer um efeito tão pronunciado, já que quantidade de nanotubos é capaz de formar redes de condução mesmo sem uma dispersão tão eficiente.

As medidas de condutividade elétrica também foram efetuadas com os compósitos extrudados. Entretanto, não foi possível obter a curva de percolação, visto que essas amostras são bem menos condutoras do que as obtidas por *casting*. De fato, os compósitos com 3% em massa de MWCNT apresentaram condutividade da ordem de 10^{-6} – 10^{-5} S cm⁻¹, praticamente no limite inferior de detecção

do equipamento. Para os compósitos com teor de 6% em massa de MWCNT, maior concentração preparada, os valores foram da ordem de 10⁻⁴–10⁻³ S cm⁻¹, o que corresponde aos valores obtidos para os materiais feitos com apenas 1% em massa de MWCNT nas amostras feitas em solução. Portanto, pode-se dizer que o limite de percolação dos compósitos extrudados se encontra entre 3 e 6 % de MWCNT, em analogia ao exposto para os compósitos de CB preparados por *casting*.



Figura 3.12 –**C**ondutividade elétrica em função do teor de carga em compósitos preparados por *casting* na presença e na ausência de 1% em massa de Polyvell DP 3900.

A condutividade elétrica de compósitos poliméricos é tema bastante controverso na literatura, e que se torna ainda mais complexo em virtude da grande diversidade de técnicas e condições utilizadas para a avaliação da condutividade das amostras, tornando a comparação entre os valores de diferentes trabalhos complicada, ou mesmo impossível [44,45,61,124,126]. As condições de preparo, bem como as características dos nanotubos utilizados exercem grande influência nas propriedades finais dos compósitos [126].

De maneira geral, as investigações quanto à condutividade elétrica em compósitos de polímeros isolantes e cargas condutoras revelam que, além da geometria da carga, isto é, sua razão de aspecto (característica que influencia o valor teórico do limite de percolação do sistema [127]), dois outros fatores devem ser considerados na obtenção de materiais condutores com baixos teores de carga: a dispersão e a distribuição das cargas na matriz polimérica.

Sabe-se que a melhor dispersão das cargas causa redução no limite de percolação do sistema, visto que a razão de aspecto dos nanotubos individualmente é maior do que a de seus agregados [127]. Todavia, os estudos também comprovam que a segregação parcial dos nanotubos aumenta a probabilidade de contato entre as cargas condutoras, possibilitando a formação de redes de condução com teor de carga inferior do que em sistemas homogeneamente dispersos [44,128]. Dessa forma, a distribuição não-homogênea de nanotubos em matrizes poliméricas é um fator essencial para a obtenção de baixos limites de percolação [44,128].

Os diferentes resultados de condutividade elétrica obtidos para os compósitos preparados por *casting* e por extrusão confirmam tal afirmação. Conforme discutido no item 3.3.1, os MWCNTs se apresentam homogeneamente dispersos nos filmes extrudados, e parcialmente segregados nos filmes preparados por evaporação do solvente, tanto na ausência quanto na presença do dispersante. Como exposto acima, os filmes homogêneos obtidos por extrusão apresentaram percolação em concentrações comparativamente maiores às dos filmes evaporados; estes, por sua vez, exibem percolação na mesma faixa de teores de carga, visto que a segregação parcial dos MWCNTs é similar para ambos, apesar do diferente estado de dispersão das cargas apresentado pelos compósitos com e sem dispersante.

Embora os estudos de compósitos preparados por extrusão apresentem valores de condutividade bastante diversos, muitas vezes menores do que os esperados para os teores de carga empregados [126] (como é o caso dos materiais discutidos nessa dissertação), alguns dos trabalhos sobre essa questão demonstram que a condutividade poder ser grandemente elevada com o correto póstratamento das amostras processadas [61,91,126,129,130]. Cipriano *et. al.* conseguiram elevar em mais de 8 ordens de grandeza a condutividade volumétrica de compósitos extrudados de poliestireno/MWCNT por meio de tratamento térmico das amostras a 230 °C por 30 minutos, enquanto Skipa *et. al.* obtiveram variações da mesma magnitude para compósitos injetados de policarbonato/MWCNT, por meio de tratamento térmico das amostras a 230 °C por 2 h [126,129]. Os autores atribuíram o aumento da condutividade à difusão dos nanotubos durante o tratamento térmico, possibilitando a segregação parcial de cargas condutoras anteriormente discutida nesse texto.

A despeito do porquê de alguns sistemas serem mais resistivos do que o esperado em uma dada concentração de nanotubos ainda não ser conhecido, Skipa *et. al.* e Alig *et. al.* comprovaram que se forças de cisalhamento estiverem presentes no compósito em seu estado plastificado (fundido), essas forças podem ocasionar a destruição das redes condutoras de nanotubos, elevando a resistividade das amostras em várias ordens de grandeza [129,130].

Com base nessas informações, efetuou-se o *annealing* das amostras extrudadas, submetendo-as à temperatura de 150 °C (a mesma utilizada durante o processamento dos filmes) por c.a. de 20 minutos, sob atmosfera de N₂. As medidas de condutividade elétrica feitas nos compósitos após o tratamento térmico revelaram um comportamento oposto ao reportado na literatura, de modo que os valores obtidos para os materiais *post-annealing* foram duas ordens de grandeza menores do que para as amostras não tratadas. Contudo, é preciso considerar que o sistema utilizado nesse teste avalia apenas a condutividade superficial das amostras, e o comportamento relatado na literatura se aplica à condutividade volumétrica. Portanto, não é possível, nesse caso, correlacionar os dados dos estudos mencionados e o sistema em discussão no presente documento. Os resultados aqui apresentados permitem afirmar tão somente que houve alterações na superfície dos compósitos.

A redução da condutividade elétrica superficial após tratamento térmico também foi observada para os compósitos obtidos por *casting*. De fato, as amostras prensadas a 145 °C, por 2 minutos sob pressão inferior a 0,5 ton, apresentaram os mesmos valores de condutividade elétrica dos filmes extrudados sem tratamento térmico. Ainda que nessas condições a redução nos valores de condutividade possa se originar da destruição das redes condutoras pelo cisalhamento promovido durante o tratamento (devido ao escoamento dos materiais), os efeitos

da superfície não podem ser desprezados, dada as características do sistema de medida.

Assim sendo, pode-se concluir que a compreensão mais aprofundada de sistemas condutores como os compósitos só pode ser alcançada pela combinação de técnicas de medidas de condutividade elétrica superficial e volumétrica, e que considerem o estado de dispersão das cargas condutoras, como a espectroscopia de impedância eletroquímica [44,45,61,124,126,129,130], por exemplo, a qual pode lançar luzes sobre os ainda controversos resultados presentes na literatura e no sistema em discussão. Ademais, a caracterização da distribuição e da dispersão dos nanotubos por técnicas de microscopia, especialmente eletrônica, é fundamental para entender como as condições de preparo dos compósitos altera o estado de dispersão e o contato entre os nanotubos, possibilitando a correlação dessas alterações com mudanças na condutividade elétrica, criando a base para o desenvolvimento de estratégias para a otimização dos processos que visam materiais altamente condutores.

3.3.3. Propriedades Mecânicas

A Figura 3.13 apresenta os módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), e o fator de perda (tan δ) dos compósitos de MWCNTs obtidos por *casting* com 1% em massa de dispersante em ensaios dinâmico-mecânicos. As curvas mostram que não há alteração significativa (dentro do erro experimental) na temperatura de transição vítrea (T_g) de ambos os blocos para todas as composições. Todavia, o módulo de ambas as fases aumenta em temperaturas acima das respectivas temperaturas de transição vítrea com o aumento na concentração de MWCNTs. Para os compósitos com 6% em massa de MWCNT, E' aumenta de 8,3 MPa (polímero puro com dispersante) para 36,3 MPa (compósito) a 25 °C, o que representa um acréscimo de ~340%, evidenciando o efeito de reforço dos nanotubos. O acréscimo nos valores dos módulos também é observado para temperaturas de T_g dos blocos de poli(estireno). A Tabela 3-2 traz os valores médios de E' e das temperaturas de transição vítrea dos blocos de PB e de PS em função

do teor de MWCNT para os compósitos preparados por *casting*, obtidos pelos ensaios dinâmico-mecânicos feitos em triplicata. Portanto, é esperado que os MWCNTs estejam dispersos em ambas as fases.



Figura 3.13 – Módulos de armazenamento (E'), de perda (E''), e fator de perda (tan δ) para os compósitos de MWCNTs preparados por *casting* com 1% em massa de dispersante.

Tabela 3-2: Valores médios do módulo de armazenamento (E') e das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos blocos de polibutadieno (PB) e de poliestireno (PS) em função do teor de MWCNT para os compósitos obtidos por *casting*.

Teor de MWCNT	E' (T = 25 °C) / MPa		T _g PB / ℃		T _g PS / ℃	
	Média	Amplitude	Média	Amplitude	Média	Amplitude
0	11,6	9,2	-86,1	1,8	102,4	1,0
3	15,3	7,5	-87,5	0,8	101,7	2,5
5	33,4	4,8	-88,1	0,6	101,6	1,9
9	69,8	21,1	-87,5	3,9	101,3	3,9
12	75,2	35,8	-88,2	2,0	100,5	0,8

O grande aumento no valor do módulo de armazenamento dos compósitos observado na Figura 3.13 pode ser explicado com base no que tem sido observado na literatura [61,78]. Endo e colaboradores avaliaram a relação entre E' e o limite de percolação em compósitos de um elastômero fluorado e MWCNTs preparados em moinho aberto de rolos e propuseram uma explicação para o mecanismo de reforço apresentado [78]. O aumento contínuo dos valores de E' somente foi observado em concentrações superiores a 10% em massa, teor no qual a rede de percolação está plenamente estabelecida (isto é, no início do patamar superior de condutividade elétrica). Apenas incrementos modestos no valor de E' foram verificados em concentrações inferiores a 9% em massa de MWCNT. Os autores atribuíram tal comportamento a um mecanismo de segmentação da matriz e "aprisionamento" das cadeias poliméricas pela rede conexa tridimensional de MWCNTs, Figura 3.14, cujo efeito é similar ao aumento do grau de reticulação da borracha.



Teor de MWCNT

Figura 3.14 – Variação da resistência elétrica e do módulo de armazenamento (E') de compósitos de FKM/MWCNT em função do teor de MWCNT, e esquema exemplificando o mecanismo de reforço por "segmentação" [78].

Comportamento similar foi verificado por Pötschke *et. al.* em estudos reológicos em compósitos de policarbonato e MWCNTs obtidos pela diluição de concentrados (*masterbatch*) contendo 15% em massa de MWCNT em uma extrusora dupla-rosca [61]. Os corpos de prova foram moldados por compressão. A adição dos nanotubos aumenta a viscosidade do material fundido e valor do módulo de armazenamento obtido em experimentos de cisalhamento (G'), especialmente em concentrações superiores ao limite de percolação elétrico, nas quais os autores constataram elevação brusca dessas propriedades, indicando que as propriedades reológicas dos compósitos são bastante sensíveis à presença de contatos entre os CNTs.

A Figura 3.15 apresenta E', E'', e tan δ dos compósitos de MWCNTs obtidos por extrusão em ensaios dinâmico-mecânicos. Ao contrário dos filmes evaporados, não foi observado qualquer aumento significativo (dentro do erro experimental) nos valores dos módulos. O mesmo comportamento foi verificado para os compósitos com negro de fumo, Figura 3.16. Esses resultados concordam com o exposto acima para o mecanismo de reforço em sistemas antes e após a percolação, visto que a segmentação do elastômero com conseqüente restrição do movimento das cadeias poliméricas ocorre em teores muito acima do limite de percolação do sistema. Desse modo, elevações nos valores de E' só seriam esperados em teores acima de 6% em massa de MWCNT, o qual se encontra no início do patamar superior da curva de condutividade elétrica. Portanto, o estado de dispersão das cargas na matriz polimérica, bem como a interação entre elas, exerce papel fundamental também nas propriedades mecânicas finais dos compósitos.





Figura 3.15 – Módulos de armazenamento (E'), de perda (E''), e fator de perda (tan δ) para os compósitos de MWCNTs preparados por extrusão.



Figura 3.16 – Módulos de armazenamento (E'), de perda (E''), e fator de perda (tan δ) para os compósitos de CB preparados por extrusão.

Embora os filmes extrudados não tenham apresentado aumento de E' em função do teor de cargas adicionado, estes exibiram valores de módulo de armazenamento superiores aos dos compósitos feitos por *casting*, Tabela 3-3. De fato, os valores de E' dos filmes extrudados são similares aos dos filmes feitos por casting com 6% em massa de MWCNT. A alteração no comportamento mecânico pode ser explicada pela forte influência das condições de processamento sobre a morfologia das fases do SBS.

Tabela 3-3: Valores médios do módulo de armazenamento (E') e das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos blocos de polibutadieno (PB) e de poliestireno (PS) em função do teor de MWCNT para os compósitos obtidos por extrusão.

Teor de MWCNT	E' (T = 25 °C) / MPa		T _g PB / ℃		T _g PS / ℃	
	Média	Amplitude	Média	Amplitude	Média	Amplitude
0	29,8	11,5	-83,8	3,2	106,2	4,0
1	43,4	7,1	-83,6	1,8	105,5	3,5
3	28,3	18,0	-82,6	4,2	104,3	1,7
6	41,2	32,7	-84,1	3,3	104,6	2,8

Como abordado no item 1.4, devido à separação de fases em escala nanométrica apresentada pelos copolímeros em bloco, as propriedades mecânicas desses materiais dependem das morfologias que exibem, as quais são controladas não apenas pela massa molecular, arquitetura, e composição do copolímero (fatores termodinâmicos), mas também pelas metodologias empregadas no preparo de amostras ou produtos (fatores cinéticos) [131]. Tais morfologias podem ser alteradas em função da taxa de evaporação e o tipo de solvente utilizado na fabricação de filmes por *casting* [132], bem como pela temperatura e programa de processamento [131].

Com efeito, Wang estudou a influência das condições de preparo na força de rasgo do Kraton-D 1102 [131], e observou grandes diferenças no comportamento mecânico das amostras. Enquanto os filmes preparados por compressão apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade, os espécimes feitos por *casting* em tolueno possuíam maior tensão na ruptura. A deformação na ruptura foi comparável em todas as condições. A alteração no comportamento mecânico observado foi atribuída a diferenças na morfologia das fases. Os filmes evaporados (obtidos em condições próximas ao equilíbrio termodinâmico) exibiram arran-
jos hexagonais de cilindros de PS, ao passo que as amostras preparadas por processamento mecânico mostraram um grau de desordem muito maior, com domínios de PS mais contínuos e interconectados.

Portanto, é de se esperar que o trabalho em condições de não-equilíbrio resulte em materiais com variação de propriedades em função de pequenas oscilações nas condições de preparo. Por esse motivo, as variações na T_g de PB apresentadas pelos compósitos de MWCNTs feitos por *casting* e de CB preparados por extrusão, bem como nos valores de E' dos compósitos extrudados não é significativa, pois as replicatas das análises mostraram que essas variações são oriundas de oscilações nas condições de preparo das amostras.





Os resultados dos ensaios de tração realizados para os compósitos extrudados, Figura 3.17, mostraram que, embora o módulo de elasticidade E (determinado pela inclinação da região linear do início da curva), o qual se relaciona com os módulos E' e E" (segundo a equação 2), permaneça praticamente inalterado, a tensão necessária para causar uma deformação específica aumenta com o aumento da concentração de MWCNTs, indicando um típico comportamento de agente de reforço por parte dos nanotubos. Esse efeito pode ser verificado na Figura 3.18, onde são exibidos os módulos à deformação de 100%, 200% e 300%.

$$E = E'sen\delta + E''cos\delta \qquad (2)$$



Figura 3.18 – Módulos à deformação de 100%, 200% e 300% obtidos nos ensaios de tração dos compósitos extrudados.

3.3.4. Estabilidade Térmica

A Figura 3.19 apresenta as curvas termogravimétricas, suas derivadas, e as curvas da análise térmica diferencial (DTA) dos compósitos de MWCNTs obtidos por extrusão. À primeira vista, a distorção apresentada por todas as curvas, resultado da alteração da rampa de aquecimento em virtude de processos termooxidativos bastante exotérmicos exibidos pelos materiais, Figura 3.20, parece mascarar as alterações do perfil de degradação dos compósitos, impossibilitando uma comparação direta entre as curvas TG. Contudo, a análise conjunta das curvas TG e suas respectivas derivadas e do DTA permite desvendar o efeito da adição dos MWCNTs no sistema. Como esses resultados apresentaram comportamento pouco comum, as análises foram repetidas muitas vezes para garantir que as distorções observadas constituem uma característica do sistema, não sendo oriundas de quaisquer problemas de origem instrumental.



Figura 3.19 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de MWCNTs obtidos por extrusão.



Figura 3.20 – Rampa de aquecimento (temperatura versus tempo) das análises termogravimétricas dos compósitos de MWCNTs preparados por extrusão.

O processo de degradação termooxidativa dos compósitos pode ser dividido em três etapas: a primeira ocorre nos segmentos de polibutadieno e corresponde à perda de espécies voláteis como 1,3-butadieno e 4-vinilcicloexeno, principalmente, além de oligômeros de butadieno [112-114]; a segunda constitui a degradação simultânea dos blocos de PS e PB; e a última etapa é atribuída à combustão da fração da matriz polimérica reticulada durante a análise, bem como das cargas adicionadas [112-114].

De acordo com as curvas TG, Figura 3.19a, a adição dos MWCNTs causou uma leve aceleração dos processos iniciais de degradação. Observou-se também uma pequena redução nas temperaturas de início e de taxa máxima de perda de massa para esses processos, Figura 3.19b. Tal comportamento foi igualmente verificado em compósitos de polibutadieno e argila, o qual foi atribuído ao contato mais íntimo entre polímero-carga em nanocompósitos do que em microcompósitos [133].

Em contrapartida ao pequeno efeito pró-degradante proporcionado pelos nanotubos na etapa inicial de degradação, as derivadas das curvas TG, Figura 3.19b, mostram que eles são responsáveis por reduzir drasticamente a taxa de perda de massa na segunda etapa do processo termooxidativo, além de causar um pequeno aumento na temperatura de início desse processo. Tal alteração na cinética da combustão desses materiais é razoavelmente proporcional ao teor de MWCNT presente no compósito.

O DTA mostra que os MWCNTs reduzem muito a exotermia da combustão do elastômero, Figura 3.19c. A redução na taxa de perda de massa (alteração na cinética da degradação) e da quantidade de energia liberada na queima dos materiais (alteração na entalpia do processo de degradação) permite concluir que os nanotubos alteram o mecanismo de degradação da matriz elastomérica. Além disso, a redução na taxa de perda de massa e da quantidade de energia liberada na queima dos materiais indica uma possível atuação dos nanotubos como retardantes de chama. Essa é uma propriedade desejada em compósitos condutores, visto que em muitas de suas aplicações (como em gabinetes de equipamentos eletroeletrônicos, indústrias automotiva e aeroespacial) o controle da flamabilidade dos materiais é essencial para garantir a segurança durante sua utilização. Contudo, a propriedade de retardante de chama é difícil de ser verificada e necessita de testes específicos, de modo que os resultados aqui apresentados representam apenas um indicativo dessa propriedade [134].

Os resultados apresentados pelos compósitos com CB, Figura 3.21, evidenciam que a influência das cargas convencionais no perfil de degradação é muito menos intensa do que a dos MWCNTs, concordando com a discussão exposta acima. De fato, a separação entre a primeira e a segunda etapa de degradação da matriz elastomérica em virtude da adição de cargas é quase imperceptível (Figura 3.21a), mesmo nas derivadas das curvas TG, Figura 3.21b.



Figura 3.21 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de CB obtidos por extrusão.

As derivadas das curvas termogravimétricas também revelam a menor eficiência que o CB possui em reduzir a taxa de perda de massa dos compósitos e, em conjunto ao DTA (Figura 3.21c), demonstra que, ao contrário dos nanotubos, a carga convencional não afeta o mecanismo da degradação do SBS, influenciando apenas a cinética dos processos.

Os resultados obtidos para os compósitos de MWCNTs preparados por *casting* com 1% em massa de dispersante, Figura 3.22, são análogos aos discutidos para os materiais produzidos por extrusão. A perda de massa devido à eliminação de espécies voláteis dos segmentos de PB (primeira etapa) é comparativamente maior, em especial, para as amostras com 6% em massa de MWCNT.



Figura 3.22 – Curvas termogravimétricas (a), suas derivadas (b), e DTA (c) em atmosfera oxidante dos compósitos de MWCNTs obtidos por *casting* com 1% em massa de dispersante.

3.4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados mostraram que o procedimento adotado para a preparação dos compósitos de SBS e MWCNTs por extrusão foi adequado aos objetivos do estudo, resultando em materiais com o teor de cargas esperado, além de proporcionar uma melhor e mais homogênea dispersão dos nanotubos na matriz polimérica, havendo indícios de que o processo também aumenta a adesão entre os MWCNTs e o elastômero.

A comparação entre os valores de condutividade elétrica das amostras preparadas por *casting* e por extrusão evidenciou que a condutividade (superficial) dos compósitos não depende apenas da concentração de MWCNTs, mas também do estado de dispersão das cargas condutoras. A análise dos resultados revelou que a segregação parcial dos MWCNTs é necessária para a obtenção de baixos limites de percolação, o que está em acordo com o relatado na literatura. Ademais, segundo os testes efetuados nos compósitos, a história térmica do material também exerce influência na condutividade final das amostras, pois o tratamento térmico pode alterar o estado de dispersão dos nanotubos e, provavelmente, as características da superfície dos materiais. Em todas as condições testadas, os filmes feitos por *casting* demonstraram condutividades superiores às dos filmes extrudados.

A avaliação das propriedades mecânicas por DMA e ensaios de tração revelou que os MWCNTs atuam como agente de reforço para o elastômero independentemente da abordagem utilizada para a fabricação dos compósitos. No entanto, o mecanismo de reforço difere em função da metodologia adotada, devido não apenas às diferenças no estado de dispersão dos nanotubos, mas também da morfologia das fases de PS e PB. De modo geral, os materiais extrudados apresentaram propriedades mecânicas superiores às dos filmes evaporados.

A inserção dos MWCNTs promoveu aumento da estabilidade térmica tanto nos materiais feitos por *casting* quanto nos preparados por extrusão, apesar do pequeno efeito pró-degradante observado na primeira etapa do processo de degradação. Os resultados apontam ainda para um possível efeito de retardamento de chama promovido pelos MWCNTs, embora estudos mais específicos devam ser realizados para a confirmação dessa propriedade.

CAPÍTULO 4 - APLICAÇÕES

"Certa vez os ratos, que viviam com medo de um gato, fizeram uma reunião para encontrar um jeito de acabar com aquele eterno transtorno. Os planos foram discutidos e abandonados. Por fim, um rato jovem levantou-se e deu a idéia de pendurar uma sineta no pescoço do gato. Assim, sempre que o gato chegasse perto, eles ouviriam a sineta e poderiam fugir correndo. Todos bateram palmas: o problema estava resolvido. Vendo aquilo, um rato velho que tinha ficado o tempo todo calado levantou-se de seu canto. O rato falou que o plano era muito inteligente, por certo as preocupações deles tinham chegado ao fim. Só faltava uma coisa: quem iria pendurar a sineta no pescoço do gato?

Moral: 'Inventar é uma coisa, fazer é outra.' "

A reunião geral dos ratos, Fábula nº 360, Esopo.

4.1. CÉLULAS SOLARES

4.1.1. Introdução

Uma alternativa recente às células fotovoltaicas de silício surgiu há cerca de 18 anos no laboratório do Prof. Michael Grätzel, Universidade de Lausanne, Suíça, devido ao aprimoramento de células fotoeletroquímicas que empregam semicondutores nanocristalinos em conjunto a um corante e um eletrólito líquido [135]. O grande avanço proveio da utilização de um filme de óxido de titânio (TiO₂) nanoporoso, o qual possuía área superficial 1000 vezes maior do que os filmes que haviam sido empregados até o momento. As células solares de TiO₂/corante (*dye sensitized solar cells,* DSSC), também conhecidas por células de Grätzel, são fabricadas com materiais baratos, o método de montagem é simples e requer pouca energia. Atualmente, essas células atingem aproximadamente 11% de eficiência [136,137].

O funcionamento das DSSC é ilustrado na Figura 4.1. A luz solar é absorvida pelo eletrodo composto de TiO₂, que foi depositado em substrato de vidro condutor, e recoberto por uma monocamada de corante. O corante, no estado excitado, é então capaz de injetar elétrons na banda de condução do óxido semicondutor. Este processo é muito eficiente (rendimento de ~100%) e rápido (da ordem de femtossegundos) para alguns corantes [138]. Os elétrons são transportados pelo circuito elétrico, gerando eletricidade, e atingem o contra-eletrodo (platina depositada sobre vidro condutor), onde reduzem os íons tri-iodeto (I₃⁻) presentes no eletrólito líquido (usualmente, I₂ e Lil em solvente orgânico). O circuito é fechado quando o corante é então reduzido pelos íons iodeto (I⁻). Este processo também é eficiente, da ordem de 100 nanossegundos (dependendo do potencial aplicado e composição do eletrólito), tornando mínimas as perdas por recombinação dos elétrons com o corante [139].

Uma das partes mais importante nas DSSC, o contra-eletrodo (CE) é determinante no desempenho das células, pois é nele que ocorre a redução do par redox (normalmente, $I_3^{-/1^-}$) responsável pela regeneração do corante. O desempenho do CE depende não apenas de sua resistividade elétrica, mas também de sua atividade catalítica. Embora a platina seja o material mais amplamente empregado devido à elevada atividade catalítica na conversão de l₃⁻ a l⁻, uma multiplicidade de materiais pode e tem sido utilizada como contra-eletrodos em diversos estudos, como por exemplo, polímeros condutores, grafite, negro de fumo, carvão ativado, nanotubos de carbono, e compósitos poliméricos de materiais carbonáceos [140,141]. Tais estudos visam o desenvolvimento de dispositivos tão eficientes quanto aqueles que fazem uso da Pt, porém a um menor custo devido à substituição da Pt por materiais mais baratos.





A possibilidade de que CEs à base de carbono (como negro de fumo) possam substituir a Pt na fabricação de DSSC sem perda de eficiência motivou a realização de testes de desempenho de células solares com compósitos de SBS/MWCNT. Além da redução do custo, o emprego dos compósitos possibilita a produção de células solares flexíveis e de módulos mais leves, pois dispensa o uso do vidro condutor como substrato.

4.1.2. Parte Experimental

4.1.2.1. Montagem das células solares não seladas

A montagem das células se deu segundo a configuração ilustrada na Figura 4.1. Primeiramente, uma suspensão de TiO₂ (Degussa, P25) em água e acetilacetona (Vetec, P. A.), estabilizada com Triton X-100, foi depositada sobre o vidro condutor transparente, e espalhada pela técnica do bastão de vidro. O filme obtido foi tratado termicamente a 450 °C por 30 minutos para proporcionar contato elétrico adequado entre partículas e eliminar a matéria orgânica. Após a sinterização, o filme semicondutor foi imerso em solução 0,25 mmol L⁻¹ do complexo N-719 (Ruthenium 535-bisTBA, Solaronix) em etanol absoluto por cerca de 14 h.

Após a sensibilização do filme de TiO₂, alguns microlitros do eletrólito líquido foram gotejados sobre o filme sensibilizado. O eletrólito líquido foi preparado a partir de 0,1 mol L⁻¹ de Lil (Aldrich, P.A.), 0,8 mol L⁻¹ de iodeto de tetra-butilamônio (Aldrich, 98%), 0,5 mol L⁻¹ de 4-terc-butilpiridina (Fluka, >98%), e 0,05 mol L⁻¹ de I₂ (Vetec, P.A.) em 50% em massa de acetonitrila e 50% em massa de 3-metoxiproprionitrila.

Finalmente, as células solares foram montadas utilizando-se os compósitos de SBS com 6% em massa de MWCNT (*casting* e extrusão). Também foi preparada uma célula solar com CE de Pt para a comparação de desempenho. A Figura 4.2 apresenta o dispositivo completo (e não selado) montado com Pt depositada sobre substrato de vidro condutor como contra-eletrodo.



Figura 4.2 – Imagem frontal de uma célula solar sensibilizada por corante não selada.

4.1.2.2. Medida de curvas J-V

A caracterização das células foi realizada irradiando-as em um banco óptico com lâmpada de Xe Oriel, empregando-se filtros de densidade neutra e um filtro AM 1.5 (que simula o espectro solar), Figura 4.3. A intensidade de luz foi monitorada por um medidor óptico Newport, modelo 1830-C. As medidas de corrente em função do potencial (curvas J-V), efetuadas em um potenciostato Autolab PGSTAT 10 numa configuração de dois eletrodos, foram obtidas por voltametria linear em condições de polarização direta (potencial negativo aplicado ao filme poroso de TiO₂) sob iluminação SE (substrato-eletrólito, ou seja, iluminação através do eletrodo de trabalho) de 100 mW cm⁻² e também na ausência de luz (escuro). O filme semicondutor poroso sensibilizado foi conectado como eletrodo de trabalho, sendo que o contra-eletrodo foi conectado aos de referência e contra-eletrodo. Os resultados não foram corrigidos em relação às perdas por transmissão no substrato condutor.



Figura 4.3 – Banco óptico utilizado nas medidas de curvas J-V. Da esquerda para a direita: fonte de luz (lâmpada de Xe Oriel), filtro de água, filtros de densidade neutra, lente convergente e filtro AM1.5.

4.1.3. Resultados e Discussão

As curvas de corrente pelo potencial que caracterizam as DSSC são geradas pelo monitoramento da corrente elétrica obtida quando é aplicado um potencial elétrico no fotoeletrodo (eletrodo de trabalho). As características densidade de corrente por potencial (J-V) de uma célula solar são representadas na Figura 4.4. A corrente de curto-circuito (I_{sc}), obtida quando o potencial (V) é nulo, é proporcional à quantidade de luz incidente no dispositivo. O potencial de circuito aberto (V_{oc}) é obtido quando a corrente de recombinação (ou corrente de escuro, I_0) torna-se igual, em módulo, à I_{sc} , ou seja, quando a corrente elétrica resultante é nula. I_{sc} e V_{oc} são dois importantes parâmetros a serem analisados.



Figura 4.4 - Representação ilustrativa de uma curva I-V típica.

Apesar de nenhuma potência elétrica ser gerada em curto-circuito ou em circuito aberto, a potência teórica (P_{th}) pode ser calculada pelo produto de I_{sc} e V_{oc} :

$$P_{th} = I_{sc} \times V_{oc} \tag{3}$$

A potência máxima (P_{max}) produzida pelo dispositivo é obtida no ponto característico onde o produto I-V é máximo. A posição do ponto de potência máxima representa a maior área do retângulo mostrado na Figura 4.4, calculada pelo produto entre a corrente elétrica de ponto máximo (I_m) e o potencial elétrico de ponto máximo (V_m):

$$P_{max} = I_m \ x \ V_m = FF \ x \ I_{sc} \ x \ V_{oc} \tag{4}$$

Onde FF é o fator de preenchimento (*fill factor*), outro importante parâmetro de caracterização das células solares.

A eficiência (η) de uma célula solar é definida como a razão entre a potência produzida pela célula no ponto de potência máxima (sob condições padrões) e a potência de irradiação incidente sob a área iluminada. As condições mais comuns são irradiação de 100 mW cm⁻², espectro padrão de referência AM 1.5, e temperatura de 25 °C.

$\eta = [P_{max} / (Irradiância x Área)] x 100\%$ (5)

A medida dos parâmetros acima (FF, I_{sc} e V_{oc}) e a estimativa da eficiência de conversão permite comparar o desempenho dos dispositivos preparados utilizando-se os compósitos como contra-eletrodos, cujas curvas J-V são apresentadas na Figura 4.5, juntamente com os resultados obtidos para uma célula solar que emprega Pt como CE. Os valores de FF, I_{sc} , V_{oc} , e η para dispositivos estão na Tabela 4-1.



Figura 4.5 – Curvas de J-V obtidas para os dispositivos montados com CE de SBS/MWCNT e de Pt depositada sobre vidro condutor, sob irradiação de 100 mW cm⁻².

O desempenho bastante inferior dos compósitos é evidente. De fato, o compósito extrudado resultou em uma J_{sc} tão baixa (c.a. de algumas dezenas de μ A cm⁻²) que inviabilizou o cálculo da eficiência e do fator de preenchimento, de modo que seus parâmetros não são exibidos tanto na Figura 4.5 quanto na Tabela 4-1. Apesar do dispositivo montado com o filme evaporado demonstrar um desempenho muito melhor do que aquele cujo CE foi preparado por extrusão, a J_{sc} ainda foi muito baixa, resultando em um FF de 0,12 e η de apenas 0,12%.

Tabela 4-1: Valores de corrente de J_{sc} , V_{oc} , FF e de η obtidos das curvas J-V dos dispositivos montados com CE de SBS/MWCNT e de Pt depositada sobre vidro condutor, sob irradiação de 100 mW cm⁻².

Contra-eletrodo	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	Área (cm⁻²)
6% MWCNT	0,29	0,7	0,12	0,12	0,15
36% MWCNT	3,09	0,65	0,23	0,46	0,15
Platina	10,73	0,83	0,44	3,91	0,25

A diferença de desempenho visualizada entre os filmes preparados por *casting* e por extrusão pode estar relacionada com a resistividade dos materiais, visto que a resistência do CE é um dos fatores que afetam fortemente o desempenho do dispositivo. Para confirmar essa suspeita, compósitos com 36% em massa de MWCNT foram preparados adicionando-se os nanotubos a uma solução de SBS em clorofórmio. Os CNTs foram dispersos empregando-se um dispersor Ultraturrax IKA T10 basic S1 por cinco minutos. Após remoção do solvente, o material foi prensado a 150 °C por 2 minutos à pressão de 0,5 ton, para a obtenção de filmes. Os dispositivos foram montados conforme descrito no item 4.1.2.1.

A condutividade elétrica medida para esses compósitos foi da ordem de 20 S cm⁻¹, enquanto a condutividade dos compósitos preparados por casting com 6% em massa de MWCNT é de aproximadamente 0,2 S cm⁻¹. Comparando-se os resultados das células montadas com o filme de 6% e com o de 36% em massa, observou-se um aumento de mais de 10 vezes na J_{sc} , em função de um aumento de c.a. de 100 vezes na condutividade elétrica. Ao mesmo tempo, o FF dobrou e a

eficiência do dispositivo quadruplicou, evidenciando a importância de se reduzir a resistência do CE para melhorar a eficiência de conversão das células solares.

Como dito anteriormente, além da resistência, a atividade catalítica do CE na conversão do par redox é essencial para o desempenho da célula solar [140,141]. Para que a conversão ocorra, é preciso haver contato íntimo do par redox com contra-eletrodo, de modo que o aumento da área superficial do CE aumenta a atividade catalítica frente ao par redox [140]. No caso dos compósitos, a área de contato entre o par I_3^-/I^- e o material ativo, isto é, os MWCNTs, é bastante reduzida, pois os nanotubos estão embebidos no elastômero. Assim sendo, a menor eficiência das células solares montadas com os compósitos frente ao dispositivo fabricado com CE de Pt se deve, muito provavelmente, à diferença de atividade catalítica na redução do I_3^- a I^- .

4.1.4. Conclusões

Os testes efetuados quanto ao uso dos compósitos de SBS e MWCNTs como contra-eletrodos em células solares de TiO₂/corante apresentaram desempenhos realmente baixos, especialmente quando comparados à eficiência de dispositivos que empregam a Pt como CE. Acredita-se que o desempenho inferior se deva, principalmente, à menor atividade catalítica dos filmes, a qual está relacionada à área de contato entre o material ativo (nesse caso, os nanotubos de carbono) e o par redox.

Todavia, o principal resultado desses estudos não foram os valores de eficiência das DSSC em si, mas sim demonstrar a possibilidade de fabricação desses dispositivos empregando-se compósitos poliméricos de nanotubos de carbono. Obviamente, ainda são necessários muitos estudos para que se possa usufruir do potencial vislumbrado para esses materiais, especialmente quanto a melhoria da atividade catalítica.

Embora os resultados aqui discutidos sejam apenas de estudos preliminares, eles demonstraram perspectivas bastante promissoras quanto ao emprego de compósitos poliméricos de nanotubos de carbono como contra-eletrodos em DSSC.

4.2. MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO

4.2.1. Introdução

A interferência eletromagnética (*electromagnetic interference*, EMI) é a alteração no funcionamento de equipamentos eletrônicos devido à exposição a campos eletromagnéticos [142,143]. A interferência no funcionamento dos equipamentos depende de diversos fatores, como a intensidade do campo eletromagnético e a sensibilidade dos componentes eletrônicos [142]. O controle da EMI é de extrema importância, especialmente em ambientes hospitalares, uma vez que mesmo o campo eletromagnético de telefones celulares é capaz de causar alterações funcionais severas em equipamentos médicos, como a parada do equipamento, gerando um grande risco aos pacientes [142].

Para evitar que equipamentos eletrônicos sejam afetados pela "poluição" eletromagnética, ou venham a interferir no funcionamento de outros aparelhos, eles devem ser protegidos por blindagens à interferência eletromagnética. Embora normalmente feitas de metal, as blindagens também podem ser fabricadas pela inserção de cargas condutoras em matrizes diversas, como polímeros ou mesmo cimento [143-146]. Os dois principais mecanismos de blindagem são a reflexão e a absorção [143,144].

A reflexão ocorre em materiais que possuem transportadores de cargas livres, permitindo que seus elétrons (ou buracos) interajam com a radiação ou campo eletromagnético. Portanto, a blindagem costuma ser feita de materiais condutores, apesar de baixas condutividades (da ordem de 1 S cm⁻¹) serem suficientes [143,144]. Na absorção, a energia eletromagnética incidida sobre o material é dissipada termicamente [143,144].

Os materiais absorvedores de radiação (MAR) encontram grande importância em aplicações militares, principalmente do desenvolvimento de tecnologia *stealth* [146]. Nesses materiais, a atenuação se dá majoritariamente por absorção, evitando, desse modo, o retorno do sinal (ondas eletromagnéticas) à fonte emissora [147]. O desenvolvimento de compósitos poliméricos como materiais para blindagens EMI e MAR mais eficientes possui grande interesse comercial, devido à sua processabilidade (principalmente, a moldabilidade auxilia na eliminação de junções na blindagem, as quais reduzem sua eficiência), e leveza, requisitos necessários para acompanhar a constante miniaturização dos aparelhos [143,144]. Uma vez que a eficiência na atenuação da radiação eletromagnética por materiais compósitos aumenta à medida que se reduz o tamanho e se eleva a condutividade elétrica das partículas, espera-se que os nanotubos de carbono permitam a fabricação de materiais com alta eficiência de atenuação, mesmo em baixas concentrações, evitando a perda das propriedades mecânicas da matriz polimérica. Desse modo, testes preliminares foram efetuados para avaliar a capacidade de atenuação da radiação eletromagnética dos compósitos de SBS e MWCNTs preparados por extrusão. Os testes foram realizados com a colaboração da Profa. Mirabel Cerqueira Rezende, da Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial de São José dos Campos, SP, e de sua equipe

4.2.2. Medidas de refletividade

As medidas de refletividade dos compósitos foram efetuadas utilizando-se um gerador de sinais da Agilent Technologies 83752 A (Synthesized Sweeper) e um analisador de redes HP 7000^e na faixa de freqüências de 8,0 a 12,0 GHz. Os corpos de prova utilizados para essa análise foram preparados por termoformagem, e possuíam dimensões de 22,9 mm x 10,2 mm x 3 mm.

Nos ensaios, as amostras são colocadas no interior de um guia de onda (tubo metálico), e mantidas em contato com um anteparo de alumínio. O gerador de sinais fornece radiação com comprimento de onda na faixa de microondas, que é emitida pela antena transmissora e incide no material em teste. Com a incidência da radiação eletromagnética sobre o material, parte é refletida pela amostra, parte é absorvida, e uma parte atravessa a amostra e é refletida pelo anteparo de alumínio, atravessando a amostra novamente e retornando à fonte emissora. A parcela refletida (tanto pela amostra quanto pelo anteparo) é detectada pela corneta receptora, conectada ao analisador de espectros (analisador de redes), ambos configurados para a faixa de freqüência de 8 a 12 GHz (Banda X), à temperatura ambiente.

A atenuação da radiação (refletividade) é calculada a partir da diferença das curvas atenuadas e uma curva de referência, obtida através do uso de uma placa de alumínio, que corresponde a 100 % da radiação refletida. O valor da refletividade é dado em decibéis (dB), segundo a equação 6:

Refletividade (dB) = 10 log
$$[W_{ref}/W_{inc}]$$
 (6)

Onde W_{ref} e W_{inc} correspondem à energia eletromagnética refletida e incidente, respectivamente.

4.2.3. Resultados e Discussão

A Figura 4.6 apresenta as curvas de refletividade dos compósitos extrudados. A atenuação na refletividade é medida em dB, sendo que quanto mais negativo o valor, maior a capacidade de atenuação por absorção do material. Os dados obtidos mostram que os materiais com 1% e 6% em massa de MWCNT possuem uma absorção em banda larga, isto é, absorveram em toda a faixa de freqüências estudada, embora suas capacidades de atenuação sejam baixas. A atenuação para a amostra com1% em massa de MWCNT foi da ordem de 17%, enquanto que para 6% em massa de MWCNT, esta ficou entre 33% e 59%.

Diferentemente das anteriores, a amostra contendo 3% em massa de MWCNT apresentou uma refletividade dependente da freqüência da radiação incidente, sendo que o máximo de absorção se deu entre 8,3 e 9,0 GHz. Nessa faixa, a atenuação ficou entre 88% e 90,5%. Apesar da elevada atenuação ocorrer apenas em uma estreita faixa de freqüências, essa amostra apresentou maior absorção do que as anteriores em toda a Banda X.

Embora as medidas efetuadas não permitam a separação dos mecanismos de reflexão e absorção, o aumento da refletividade apresentado pelos compósitos com 6% em massa em relação aos materiais com 3% em massa de MWCNT pode

ter ocorrido devido ao maior número de conexões entre os nanotubos (devido ao maior valor de condutividade elétrica, conforme discutido no item 3.3.2) das amostras com maior teor de MWCNT, visto que a reflexão aumenta com o aumento da conectividade entre as partículas condutoras [144].



Figura 4.6 – Curvas de refletividade na faixa de 8–12 GHz obtidas para os compósitos de SBS e MWCNTs por extrusão.

4.2.4. CONCLUSÕES

As medidas de refletividade eletromagnética mostraram que os MWCNTs atuam como absorvedores de microondas. Os resultados de atenuação eletromagnética por absorção se mostraram promissores, visto que a amostra com 3% em massa de MWCNT apresentou atenuação da ordem de 90%, ainda que em faixa estreita. A absorção da radiação eletromagnética incidente varia com o estado de dispersão das cargas condutoras [144], de modo que a compreensão de como a distribuição dos nanotubos na matriz polimérica influencia na capacidade de atenuação podem auxiliar a melhorar o desempenho desses materiais. Tal compreensão pode ser obtida pela associação de espectroscopia de impedância eletroquímica, com medidas da permissividade elétrica e permeabilidade magnética dos compósitos em amplas faixas de freqüências, e caracterização morfológica por técnicas de microscopia, como microscopia de transmissão ou de varredura por efeito de emissão de campo.

Entretanto, o uso dos compósitos como MAR pode ser ainda mais promissor do que o visualizado por esses resultados, visto os ensaios realizados não analisaram o comportamento dos compósitos em outras faixas de freqüências, onde os compósitos podem vir a exibir melhores desempenhos, mesmo em concentrações baixas. Além disso, os ensaios também não avaliaram a blindagem efetiva (*shielding effectiveness*, SE), parâmetro utilizado na caracterização de materiais para a blindagem à EMI, e que representa a soma de todos os processos de atenuação presentes no material. Dependendo dos valores de SE apresentados pelos compósitos, estes poderão ser aplicados com blindagem à EMI em telefones celulares, equipamentos médicos, e qualquer dispositivo eletrônico em que a proteção à interferência eletromagnética requerida possa ser oferecida por estes materiais.

Deste modo, assim como para as células solares, estudos futuros que dêem ênfase a aplicação requerida podem vir a revelar resultados extraordinários, considerando-se o potencial exibido por esses materiais.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES GERAIS

"Não declares que as estrelas estão mortas só porque o céu está nublado."

Provérbio Árabe

5.1. Considerações Finais

Nanocompósitos poliméricos baseados em nanotubos de carbono possuem um dos mais elevados potenciais tecnológicos devido à possibilidade de produção de materiais com destacadas propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica em baixos teores (baixos limites de percolação), e boa processabilidade. São sistemas versáteis que podem apresentar propriedades excepcionais, as quais podem ser controladas pela alteração na proporção de seus componentes, permitindo que sejam moldados para atender à aplicação exigida. Contudo, esse potencial não é prontamente transformado em produtos.

Os estudos aqui discutidos evidenciaram que as condições de preparo alteram profundamente as características dos materiais produzidos, de modo que cada metodologia resulta em compósitos com propriedades bastante diferentes, e pode tanto ressaltar quando denegrir um determinado conjunto de propriedades. Por exemplo, o *casting* resultou em um limite de percolação mais baixo, mas a extrusão promoveu uma dispersão mais homogênea dos MWCNTs. Assim sendo, parece pouco provável que uma única metodologia de preparo de nanocompósitos poliméricos será capaz de obter todas as propriedades benéficas dos nanotubos de carbono.

Entretanto, o fato das propriedades serem diferentes em função do método de preparo não é um aspecto negativo no desenvolvimento dos compósitos, pois permite elaborar estratégias e formulações que maximizem os pontos fortes de cada abordagem, enquanto se tenta compensar os pontos fracos. Por exemplo, uma vez que os compósitos de *casting* aqui discutidos mostraram maior condutividade elétrica do que os extrudados, é plausível que, para aplicações onde elevadas condutividades são necessárias, os compósitos sejam formulados como tintas.

Dessa forma, a compreensão profunda de como a dispersão e a interação dos nanotubos com a matriz são afetadas pelo método de obtenção dos compósitos é de grande importância para o desenvolvimento de estratégias para a melhoria do desempenho dos materiais obtidos. Nesse contexto, a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) se revelou uma ferramenta valiosíssima no estudo dos compósitos relatados na literatura, tendo permitido a caracterização mais completa das propriedades elétricas, e relacionando-as com o estado de dispersão dos CNTs nas matrizes poliméricas e mesmo com alterações na reologia do polímero [61]. De fato, o acoplamento de um equipamento de EIS à matriz de uma extrusora pode permitir um controle em tempo real das propriedades dos compósitos em uma produção industrial [91].

Os estudos mostraram que alguns dos parâmetros críticos na aplicação dos nanotubos em compósitos, como a dispersão, podem encontrar soluções simples em metodologias há muito empregadas na indústria de transformação de plásticos e borrachas. Desse modo, a interação entre profissionais de diferentes áreas de atuação deve beneficiar o desenvolvimento de materiais com melhor desempenho.

Quanto às aplicações testadas aqui, os compósitos se mostraram bastante promissores, mas muito ainda precisa ser feito. O fato da atividade catalítica do contra-eletrodo em DSSC ser dependente da área de contato entre o eletrólito e o material ativo (nesse caso, os MWCNTs), sugere que talvez outra abordagem seja mais adequada para esse tipo aplicação do que a produção de filmes por *casting* ou extrusão, nos quais os nanotubos estão completamente embebidos na matriz polimérica. Já para produção de blindagens à EMI e materiais absorvedores de radiação, a extrusão parece ser bem adequada, visto que a exposição dos nanotubos e a condutividade elétrica não são fatores decisivos para as propriedades desejadas.

Pode-se concluir, portanto, que os compósitos elastoméricos de MWCNTs são materiais que possuem um grande potencial tecnológico ainda pouco explorado, constituindo um campo vasto e promissor para futuras pesquisas e aplicações.

Referências

- C. P. Melo, M. Pimenta; "Parcerias e Estratégias: Nanociências e nanotecnologia", n° 18 (2004), 10–11.
- [2] M. Terrones, A. Jorio, A. M. Rao, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Terrones, J.-C. Charlier, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus; *Materials Today*, October (2004), 30.
- [3] A. C. C. Esteves, A. B.-Timmons, T. Trindade; *Quím Nova*, 27 (2004), 5, 798.
- [4] G. Hodes; Adv Mater, 19 (2007), 639.
- [5] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich; Zurn Fisic Chim, 26 (1952), 88.
- [6] S. lijima; *Nature*, 354 (1991), 56.
- [7] Guest Editorial; Carbon, 44 (2006), 1621.
- [8] M. Terrones; International Mater. Rev., 49 (2004), 6, 325.
- [9] I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen; Polymer, 46 (2005), 7803.
- [10] N. Hamada, S. Sawada; *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992), 1579.
- [11] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer; Science, 297 (2002), 787.
- [12] R. P. Raffaelle, B. J. Landi, J. D. Harris, S. G. Bailey, A. F. Hepp; *Mater Sci Eng B*, 116 (2005), 233.
- [13] J. Robertson; Mater Today, 7 (2004), 10, 46.
- [14] Y. J. Jung, S. Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F. S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, P. M. Ajayan; *Nano Lett*, 6 (2006), 3, 413.
- [15] N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund; *Nano Lett*, 6 (2006), 6, 1141.
- [16] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Gruner; *Nano Lett*, 4 (2004), 9, 1587.
- [17] C. H. P. Poa, R. C. Smith, S. R. P. Silva, P. C. P. Watts, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton; J Vac Sci Technol B, 21 (2003), 4, 1715.
- [18] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle; *Polymer*, 44 (2003), 19, 5893.
- [19] M. K. Seo, S. J. Park; Chem Phys Lett, 395 (2004), 1-3, 44.
- [20] E. T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou; Comp Sci Technol, 65 (2003), 491.
- [21] X. L. Xie, Y. W. Mai and X. P. Zhou; *Mat Sci Eng R*, 49 (2005), 4, 89.
- [22] N. Grobert; Materials Today, 10 (2007), 1-2, 28.
- [23] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kaneto; Int J Inorg Mater, 1 (1999), 1, 77.
- [24] G. Cellot, E. Cilia, S. Cipollone, V. Rancic, A. Sucapane, S. Giordani, L. Gambazzi, H. Markram, M. Grandolfo, D. Scaini, F. Gelain, L. Casali, M. Prato, M. Giugliano, L. Ballerini; Nature Nanotechnology. DOI: 10.1038/NNANO.2008.374

- [25] M. K. Singh, T. Shokuhfar, J. J. A. Gracio, A. C. M. Sousa, J. M. F. Fereira, H. Garmestani, S. Ahzi; Adv Funct Mater, 18 (2008), 694.
- [26] M. Havel, K. Behler, G. Korneva, Y. Gogotsi; Adv Funct Mater, 18 (2008), 2322.
- [27] H. Gu, T. M. Swager; Adv Mater, 20 (2008), 4433.
- [28] M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris; Mater Sci Eng C, 27 (2007), 1125.
- [29] H. Maune, M. Bockrath; Appl Phys Lett, 89 (2006), 173131.
- [30] P. Sharma, P. Ahuja; Mater Research Bull, 43 (2008), 2517.
- [31] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, M. A. Deshusses; Nanotechnology, 19 (2008), 332001.
- [32] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, M. Kumar; Materials Today, October (2004), 22.
- [33] P.-X. Hou, C. Liu, H.-M. Cheng; Carbon, 46 (2008), 2003.
- [34] P.J.F. Harris; Carbon, 45 (2007), 229.
- [35] http://www.nanowerk.com/news/newsid=9021.php, acessado em 05/01/2009, às 2h.
- [36] S.R. Taylor, K. Sieradzki; Prog Org Coat, 47 (2003), 169.
- [37] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, M. I. Newton; Soft Matter, 4 (2008), 224.
- [38] C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou; Comp Sci Technol, 68 (2008), 1227.
- [39] J. A. Johnson, M. J. Barbato, S. R. Hopkins, M. J. O'Malley; Prog Org Coat, 47 (2003), 198.
- [40] X. Peng, S. S. Wong; Adv Mater, 20 (2008), 1.
- [41] E. B. Mano, L. C. Mendes; "Introdução a Polímeros", 2ª Ed., Ed. Edgard Blucher, Rio de Janeiro, 1999, 64–88.
- [42] R. J. Crawford; "Plastics Engeering", 3^a Ed., Ed. Butterworth Heinemann, Londres, 1998, 8–9.
- [43] E. T. Thostenson, C. Li, T.-W. Chou; Comp Sci Technol, 65 (2005), 491.
- [44] A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Cshulte, I. Šics, B. S. Hsiao, A. Sanz, M. C. García-Gutiérrez, D. R. Rueda, C. Domingo, T. A. Ezquerra; *Macromolecules*, 37 (2004), 7669.
- [45] H. Koerner, W. Liu, M. Alexander, P. Mirau, H. Dowty, R. A. Vaia; Polymer, 46 (2005), 4405.
- [46] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W.-D. Zhang; Macromolecules, 37 (2004), 7214.
- [47] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharif, I. Jasiuk; Mater Sci Eng A, 393 (2005), 1.
- [48] S. M. Lee; "International Encyclopedia of Composites", v. 6. VHC Publishers, New York, 1991.
- [49] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, R. H. Baughman; *Science*, 309 (2005), 1215.
- [50] H. Zhang, Y. Wang, Y Wu, L. Zhang, J. Yang; J Appl Polym Sci, 97 (2005), 844.
- [51] T. Yamaguchi, E. Yamada; Polym Int, 55 (2006), 662.
- [52] NASA Tech Briefs, March (2004), 46. Também: NASA TSP MSC-23301 "Elastomer Filled with Single-Wall Carbon Nanotubes".
- [53] C. H. Liu, H. Huang, Y. Wu, S. S. Fan; Appl Phys Lett, 84 (2004), 21, 4248.
- [54] Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, X.-C. Zhang; *Appl Phys Lett*, 81 (2002), 6, 975.

- [55] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein,
 P. Lemoine, J. P. Quinn; *Polymer*, 46 (2005), 19, 8222.
- [56] Q. Yuan, R. D. K. Misra, Mater Sci Technol; 22 (2006), 7, 742.
- [57] P. Glatkowski, P. Mack, J. L. Conroy, J. W. Piche, P. Winsor, US Patent, 6 265 466, 2001.
- [58] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell; Appl Phys Lett, 76 (2000), 2868.
- [59] C. Li, T. Liang, W. Lu, C. Tang, X. Hu, M. Cao, J. Liang; Comp Sci Technol, 64 (2004), 2089.
- [60] M. A. López Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny; Carbon, 43 (2005), 1499.
- [61] P. Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul; Polymer, 43 (2002), 3247.
- [62] M. Cochet, W. K. Maser, A. M. Benito, A. Callejas, M. T.Martínez, J. M. Benoit, J. Schreiber, O. Chauvet; *Chem. Commun.*, 16 (2001), 1450.
- [63] T. X. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. D. Zhang; *Macromolecules*, 37 (2004), 19, 7214.
- [64] H. Koerner, G. Price, N. A. Pearce, M. Alexander and R. A. Vaia; Nat Mater, 3 (2004), 2, 115.
- [65] X. Jiang, Y. Bin, M. Matsuo; Polymer, 46 (2005), 7418.
- [66] N. R. Raravikar, L. S. Schadler, A. Vijayaraghavan, Y. Zhao, B. Wei, P. M. Ajayan; *Chem Mater*, 17 (2005), 5, 974.
- [67] C. Stephan, T. P. Nguyen, M. L. De La Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier; Synth Met, 108 (2000), 139.
- [68] H.-J. Lee, S.-J. Oh, J.-Y. Choi, J. W. Kim, J. Han, L.-S. Tan, J.-B. Baek; *Chem Mater*, 17 (2005), 5057.
- [69] M. D. Frogley, D. Ravich, H. D. Wagner; Comp Sci Technol, 63 (2003), 11, 1647.
- [70] A. Dufresne, M. Paillet, J. L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes, S. Cui; J Mater Sci, 37 (2002), 3915.
- [71] B. Safadi, R. Andrews, E. A. Grulke; J Appl Polym Sci, 84 (2002), 2660.
- [72] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell; Macromolec Mater Eng, 287 (2002), 395.
- [73] S. V. Ahir, E. M. Terentjev; Phys Rev Lett, 96 (2006), 13, Art No 133902.
- [74] H. J. Lee, Y. D. Lee, W. S. Cho, B. K. Ju, Y.-H. Lee, J. H. Han, J. K. Kim; *Appl Phys Lett*, 88 (2006), 9, Art No 093115.
- [75] S. X. Lu, B. Panchapakesan; Nanotechnology, 16 (2005), 11, 2548.
- [76] S. Courty, J. Mine, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev; *Europhys Lett*, 64 (2003), 5, 654.
- [77] J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna; *Macromolecules*, 36 (2003), 22, 8499.
- [78] M. Endo, T. Noguchi, M. Ito, K. Takeuchi, T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Wanibuchi, H. Jinnai, M. Terrones, M. S. Dresselhaus; *Adv Funct Mater*, 18 (2008), 3403.
- [79] S. H. Jin, C. H. Kang, K. H. Yoon, D. S. Bang, Y.-B. Park; J Appl Polym Sci, 111 (2009), 1028.
- [80] X. Chen, F. Tao, J. Wang, H. Yang, J. Zou, X. Chen, X. Feng; *Mater Sci Eng A*, 499 (2009), 469.

- [81] T. Fujigaya, N. Nakashima; Polym J, 40 (2008), 7, 577.
- [82] D. H. Marsh, G. A. Rance, M. H. Zaka, R. J. Whitby, A.i N. Khlobystov; *Phys Chem Chem Phys*, 9 (2007), 5490.
- [83] K. K. Kim, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, J. Lee, B.-K. Kim, J. M. Kim, J.-H. Lee, U. Paik, M. H. Park,
 C. W. Yang, K. H. An, Y. Chung, Y. H. Lee; *Adv Funct Mater*, 17 (2007), 1775.
- [84] A. Rasheed, M. D. Dadmun, I. Ivanov, P. F. Britt, D. B. Geohegan; *Chem Mater*, 18 (2006), 3513.
- [85] I. Park, W. Lee, J. Kima, M. Park, H. Lee; Sensors and Actuators B, 126 (2007), 1, 301.
- [86] H. Hayden, Y. K. Gun'ko, T. S. Perova; Chem Phys Lett, 435 (2007), 84.
- [87] M. W. Marshall, S. Popa-Nita, J. G. Shapter; Carbon, 44 (2006), 1137.
- [88] C.-E. Hong, J.-H. Lee, P. Kalappa, S. G. Advani; Comp Sci Technol, 67 (2007), 1027.
- [89] Y. Peng, H. Liu; Ind Eng Chem Res, 45 (2006), 6483.
- [90] L. Bokobza; Polymer, 48 (2007), 4907.
- [91] I. Alig, D. Lellinger, S. M. Dudkin, P. Pötschke; Polymer, 48 (2007), 1020.
- [92] R. Xiang, G. Luo, W. Qian, Y. Wang, F. Wei, Q. Li; Chem Vap Deposition, 13 (2007), 10, 533.
- [93] A. Morançais, B. Caussat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp; *Carbon*, 45 (2007), 3, 624.
- [94] R. Philippe, A. Morançais, M. Corrias, B. Caussat, Y. Kihn, P. Kalck, D. Plee, P. Gaillard, D. Bernard, P. Serp; *Chem Vap Deposition*, 13 (2007), 9, 447.
- [95] Y.-L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, J. Geng, B. Johnson, A. H. Windle; *Chem Phys Lett*, 384 (2004), 98.
- [96] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu; Chem Phys Lett, 364 (2002), 568.
- [97] http://www.abiquim.org.br/borrachas/ins_ela.asp, acessado em 08/11/2008, às 14h.
- [98] http://www.iisrp.com/WebPolymers/08SBS.pdf, acessado em 09/11/2008, às 22h.
- [99] <u>http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/ESD-Commer-Sp1.pdf</u>, acessado em 10/01/2009, às 21h.
- [100] <u>http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/ESD-Test1.pdf</u>, acessado em 10/01/2009, às 21h.
- [101] <u>http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/VULCAN_XC72-English1.pdf</u>, acessado em 10/01/2009, às 21h30.
- [102] <u>http://www.cabot-corp.com/wcm/download/en-us/sb/ESD%20PAPER1.pdf</u>, acessado em 10/01/2009, às 21h30..
- [103] E. Ayres, W. L. Vasconcelos, R. L. Oréfice; Mater Research, 10 (2007), 2, 119.
- [104] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle; "Spectrometric identification of Organic Compounds", 7^a ed., Ed. John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque, 2005.
- [105] P. Król, B. Król, P. Holler, N. Telitsyna; Colloid and Polym Sci, (2006).
- [106] R. Faez, W. A. Gazotti, M.-A. De Paoli; Polymer, 40 (1999), 20, 5497.

- [107] R. Faez, R. H. Schuster, M.-A. De Paoli; Eur Polym J, 38 (2002), 2459.
- [108] L. B. Coleman; Rev Sci Instrum, 46 (1975), 8, 1125.
- [109] C. A. Cáceres, S. V. Canevarolo; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 18 (2008), 4, 348.
- [110] J. Xu, A. Zhang, T. Zhou, X. Cao, Z. Xie; Polym Degrad Stab, 92 (2007), 1682.
- [111] M-A De Paoli. "Degradação e Estabilização de Polímeros", disponível em <u>http://www.chemkeys.com/</u>, acessado em 20/09/2007 às 10h.
- [112] M. J. Castaldi, E. Kwon, B. Weiss; Environ Eng Sci, 24 (2007), 8, 1160.
- [113] J.-P. Lin, C.-Y. Chang, C.-H. Wu, S.-M. Shih; *Polym Degrad Stab*, 53 (1996), 295.
- [114] S. R. Shield, G. N. Ghebremeskel, C. Hendrix; Rubber Chem Technol, 74 (2001), 5, 803.
- [115] S. V. Canevarolo Jr.; "Técnicas de Caracterização de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo, 2003.
- [116] L. G. Pedroni, M. A. Soto-Oviedo, J. M. Rosolen, M. I. Felisberti, A. F. Nogueira; "Conductivity and mechanical properties of composites based on MWCNTs and styrene-butadiene-styrene block copolymers", Journal of Applied Polymer Science – NO PRELO.
- [117] B.-X. Yang, K. P. Pramoda, G. Q. Xu, S. H. Goh; Adv Funct Mater, 17 (2007), 2062.
- [118] A. A. Koval'chuk, V. G. Shevchenko, A. N. Shchegolikhin, P. M. Nedoreziva, A. N. Klyamkina, A. M. Aladyshev; *Macromolecules*, 41 (2008), 20, 7536.
- [119] Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, G.-H. Hu; Carbon, 44 (2006), 692.
- [120] W. Ding, A. Eitan, F. T. Fisher, X. Chen, D. A. Dikin, R. Andrews, L. C. Brinson, L. S. Schadler, R. S. Ruoff; *Nano Lett*, 3 (2003), 11, 1593.
- 121 M. Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li, K. Liao; *Polymer*, 44 (2003), 25, 7757.
- [122] L. Ibarra, D. Panõs; *Polym Int*, 43 (1997), 3, 251.
- [123] J. M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, O. Chauvet; Synth Met, 121 (2001), 1215.
- [124] J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannon, J. L. Bahr; Adv Mater, 16 (2004), 150.
- [125] J. Hwang, J. Muth, T. Gosh; J Appl Polym Sci, 104 (2007), 2410.
- [126] B. H. Cipriano, A. K. Kota, A. L. Gershon, C. J. Laskowski, T. Kashiwagi, H. A. Bruck, S. R. Raghavan; *Polymer*, 49 (2008), 4846.
- [127] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J. F. Marêche; *Phys Rev B*, 53 (1996), 10, 6209.
- [128] M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh; Adv Mater, 17 (2005), 1186.
- [129] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, M. Bierdel, and H. Meyer; *Phys stat sol B*, 245 (2008), 10, 2264.
- [130] I. Alig, T. Skipa, D. Lellinger, P. Pötschke; Polymer, 49 (2008), 3524.
- [131] C. Wang; *Macromolecules*, 34 (2001), 26, 9006.
- [132] Q. Zhang, O. K. C. Tsui, B. Du, F. Zhang, T. Tang, T. He; *Macromolecules*, 33 (2000), 9561.
- [133] S. Wang, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Zhang; J Appl Polym Sci, 99 (2006), 905.
- [134] M. Rabello; "Aditivação de Polímeros", Artliber Editora, São Paulo, 2000.

[135] B. O'Reagan, M. Grätzel; Nature, 353 (1991), 737.

- [136] M. K. Nazeerunddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, M. Grätzel, J Phys Chem B, 107 (2003) 8981.
- [137] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeerudin, M. Gratzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Petterson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch; *Prog Photovolt: Res Appl,* 15 (2007), 1.
- [138] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant; J Phys Chem, 100 (1996), 20056.
- [139] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant; J Phys Chem B, 104 (2000), 538.
- [140] T. N. Murakami, M. Grätzel; Inorg Chim Acta, 361 (2008), 572.
- [141] J. E. Trancik, S. C. Barton, J. Hone; Nano Lett, 8 (2008), 4, 982.
- [142] S. C. B. Cabral, S. S. Mühlen; Braz J Biomed Eng, 18 (2002), 3, 141.
- [143] R. Faez, M. C. Rezende, I. M. Martin, M.-A. De Paoli; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (2000), 3, 130.
- [144] D. D. L. Chung; Carbon, 39 (2001), 279.
- [145] C. R. Martins, R. Faez, M. C. Rezende, M.-A. De Paoli; Polym. Bull, 51 (2004), 321.
- [146] R. Faez, A. D. Reis, M. A. Soto-Oviedo, M. C. Rezende, M.-A. De Paoli; *Polym Bull*, 55 (2005), 299.
- [147] M. S. Pinho, R. C. Lima, B. G. Soares, R. C. R. Nunes; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 8 (1999), 4, 23.